

# Synthese von Propylenoxid in der Gasphase an Gold- und Gold-Cobalt-Katalysatoren

Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Darmstadt  
zur Erlangung des akademischen Grades einer  
Doktor-Ingenieurin (Dr.-Ing.)  
genehmigte Dissertation vorgelegt von  
Dipl.-Ing. Christina Mennemann aus Münster



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

Fachbereich Chemie

Ernst-Berl-Institut für Technische und  
Makromolekulare Chemie  
Technische Chemie II, Arbeitskreis  
Prof. Dr. rer.nat. habil. P. Claus

# **Synthese von Propylenoxid in der Gasphase an Gold- und Gold-Cobalt-Katalysatoren**

Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Darmstadt  
zur Erlangung des akademischen Grades einer

Doktor-Ingenieurin (Dr.-Ing.)

genehmigte  
**Dissertation**

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Christina Mennemann  
aus Münster

Referent:	Prof. Dr. rer. nat. habil. P. Claus
Korreferent:	Prof. Dr.-Ing. H. Vogel
Tag der Einreichung:	01.12.2010
Tag der mündlichen Prüfung:	07.02.2011

Darmstadt 2011

# Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Juli 2005 bis Dezember 2008 am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt.

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die durch Rat und Tat zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank geht an Prof. Dr. P. Claus für die herzliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis, das Ermöglichen dieser interessanten Arbeit und seine stete Diskussionsbereitschaft und Offenheit für neue Ideen.

Prof. Dr.-Ing H. Vogel möchte ich für die Übernahme des Korreferats danken.

Martin Lucas danke ich für die Unterstützung beim Aufbau der Testapparatur, der Automatisierung, für die anregenden fachlichen Diskussionen sowie für die gute, freundschaftliche Zusammenarbeit.

Weiterhin möchte ich meinen Hauptvertiefern Dominik Ruppert und Christoph Wilke für ihren Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit danken.

Nicht versäumen möchte ich, mich bei meinen Kollegen für die gute Zusammenarbeit und Arbeitsatmosphäre zu bedanken. Dabei geht ein besonderer Dank an Florian Klasovsky für die Durchführung zahlreicher TEM-Untersuchungen. Für die schnelle und kompetente Durchführung aller Aufgaben danke ich den Mitarbeitern der Werkstätten der TUD.

Für die Durchführung verschiedener Messungen danke ich: dem Leibniz-Institut für Katalyse, Berlin (ICP-OES) und Herrn Dr. J. Radnik (XPS), Frau Dr. K. Hofmann, Eduard-Zintl-Institut, TUD (XRD), Herrn Vassilios Siozios, Institut für Materialwissenschaften, TUD (XRD), der Südchemie AG (ICP-OES), Mathis Müller vom Arbeitskreis Prof. Kleebe, Institut für Angewandte Geowissenschaften, TUD (TEM).

Für die Bereitstellung der Trägermaterialien danke ich der Evonik Industries AG.

Ein herzliches Dankeschön gilt meinen Eltern und meinem Mann Jens Jeschke für die Unterstützung während des Studiums und der Promotion.

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Juli 2005 bis Dezember 2008 am Ernst-Berl-Institut für Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Prof. Dr. rer. nat. habil. P. Claus durchgeführt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits vorab veröffentlicht:

## Publikationen

Mennemann, Christina, Claus, Peter

“Influence of cobalt in gold catalysed gas phase propene epoxidation: Enhancement of Au uptake and catalyst activity.”

*Catalysis Letters* **2010**, 134, 1-2, 31-36.

## Konferenzbeiträge

Mennemann, Christina; Claus, Peter:

„Promotional effect of cobalt in the epoxidation of propylene by O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> over Au/TS-1-catalysts.”

*GOLD 2009 – The 5<sup>th</sup> international conference on gold science, technology and its applications*, 26.-29. Juli **2009**, Heidelberg, P18 , S. 302

Mennemann, Christina; Claus, Peter:

“In-situ DRIFTS-Untersuchung der Epoxidierung von Propen an Au/TiO<sub>2</sub> und Au/TS-1.“

*41. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker*, 27.-29. Februar **2008**, Weimar, P 152

Mennemann, Christina; Schimpf, Sabine; Claus, Peter:

„Einfluss des Katalysatorherstellverfahrens auf die direkte Epoxidierung von Propen mittels H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> an Au-Katalysatoren.“

*40. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker*, 14.-16. März **2007**, Weimar, P135

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>6</b>
<b>2</b>	<b>Stand der Wissenschaft und Technik .....</b>	<b>9</b>
2.1	Bedeutung und technische Herstellung von PO.....	9
2.2	Gold als Aktivmetall in der Katalyse.....	11
2.3	Aktivmetalle für die katalytische Propenepoxidierung in der Gasphase .....	13
2.4	Gasphasenkatalysierte PO-Synthese an Au: Mechanistische Aspekte und Einflussfaktoren .	16
2.4.1	Mechanismus der Propenepoxidierung und Desaktivierung.....	16
2.4.2	Anforderungen an das Trägermaterial und Aufbau von TS-1 und TiO <sub>2</sub> (P25).....	20
2.4.3	Einfluss der Goldpartikelgröße und -morphologie .....	24
2.4.4	Funktion und Oxidationszustand der aktiven Au-Spezies .....	26
2.4.5	Nachweis der in-situ-Bildung einer H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Spezies .....	27
2.4.6	Adsorption von H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> bzw. H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> und Propen an Gold .....	28
2.4.7	Metallpromotoren für die goldkatalysierte Propenepoxidierung .....	31
2.5	Präparation aktiver Au-Katalysatoren.....	34
<b>3</b>	<b>Aufgabenstellung .....</b>	<b>40</b>
<b>4</b>	<b>Experimenteller Teil.....</b>	<b>42</b>
4.1	Aufbau des Katalysator-teststandes .....	42
4.1.1	Aufbau der online-Analytik .....	44
4.1.2	Parametereinstellungen für eine erfolgreiche Trennung und Beispielchromatogramm.....	47
4.1.3	Kalibrierung und quantitative Auswertung.....	49
4.1.4	Berechnung der Umsätze und Selektivitäten .....	51
4.1.5	Standardreaktionsbedingungen .....	54
4.1.6	Explosionsgrenzen und Sicherheit.....	55
4.2	Katalysatorpräparation.....	56
4.2.1	Nomenklatur der Katalysatoren .....	57
4.2.2	Präparation monometallischer Gold-Träger-Katalysatoren .....	57
4.2.3	Präparation bimetallischer Goldkatalysatoren .....	60
4.2.4	Vorbehandlung der Katalysatoren .....	62
4.3	Charakterisierung der Katalysatoren.....	63
4.3.1	ICP-OES .....	63
4.3.2	TEM.....	63

4.3.3	XRD .....	63
4.3.4	XPS .....	64
4.3.5	N <sub>2</sub> -Physisorption (BET) .....	64
4.4	Mechanistische Untersuchungen .....	64
4.4.1	In-situ-DRIFTS .....	64
4.4.2	Mikrokalorimetrie .....	66
<b>5</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>72</b>
5.1	Einfluss der Katalysatorpräparation auf die PO-Synthese .....	72
5.1.1	Einleitung .....	72
5.1.2	Einfluss des pH-Wertes .....	73
5.1.3	Einfluss der Waschprozedur .....	81
5.1.4	Einfluss von Fällungskonzentration und angestrebter Beladung .....	85
5.1.5	Einfluss der Fällungstemperatur .....	88
5.1.6	Einfluss der Katalysatorvorbehandlung .....	92
5.1.7	Katalysatordeaktivierung .....	99
5.2	Propenepoxidierung mit bimetallischen Goldkatalysatoren .....	104
5.2.1	Präparation über Trockene Imprägnierung (IW) .....	104
5.2.2	Präparation über Cofällung (CP) .....	106
5.3	Promotoreinfluss von Cobalt .....	112
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>126</b>
<b>7</b>	<b>Abkürzungs- und Symbolverzeichnis .....</b>	<b>131</b>
<b>8</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>133</b>
8.1	Benutzeroberflächen zur Steuerung der PO-Anlage .....	133
8.2	Trennung der Produkte über Gaschromatographie .....	134
8.3	Beispielkalibrierung der GC-Peakflächen für H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub> .....	135
8.4	Bestimmung der Retentionszeiten .....	137
8.5	Liste der verwendeten Chemikalien und Gase .....	141
8.6	Charakterisierung des TS-1-Trägermaterials .....	142
<b>9</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>144</b>

# 1 Einleitung

Spätestens mit dem Beschluss der Agenda 21 auf dem UN-Gipfel zur Umwelt- und Entwicklungspolitik in Rio de Janeiro von 1992 hat eine Sensibilisierung für die Erfordernis einer nachhaltigen Entwicklung stattgefunden. Dazu gehört u.a. eine veränderte Wirtschafts-, Umwelt- und Entwicklungspolitik, die die Bedürfnisse der heutigen Generation befriedigt, ohne dabei die Chancen künftiger Generationen zu beeinträchtigen. Diesem Ziel schlossen sich auch die Industrieverbände Europas, Japans und der USA an.

Eine stark ansteigende Weltbevölkerung sowie das Ziel, den Lebensstandard in den Entwicklungsländern dauerhaft zu heben, führen zwangsläufig zu einer gesteigerten Produktnachfrage. Gleichzeitig sind die Rohstoff- und Energiereserven begrenzt und der Aufwand ihrer Ausbeutung nimmt zu. Um dies zumindest teilweise auszugleichen, müssen sowohl die vorhandenen Rohstoff-Ressourcen besser genutzt als auch die Effektivität chemisch-industrieller Prozesse gesteigert werden. Wegen der großen produzierten Mengen ist dies besonders im Fall von Basischemikalien, die in einem Umfang von mehr als 1 Mio t/a hergestellt werden, besonders von Bedeutung.<sup>[1]</sup> Dabei kommen sowohl die Optimierung bestehender ineffektiver Prozesse, ihr Ersatz durch neu entwickelte Verfahren sowie der Austausch von Basischemikalien und somit ein Wechsel der Wertschöpfungskette in Betracht. Katalysatoren nehmen dabei eine Schlüsselrolle ein. Schon heute basieren 60 % der Chemikalienanfertigung und 90 % der Produkte auf einer Fertigung mit Hilfe von Katalysatoren.<sup>[2]</sup> Katalysatoren setzen die Aktivierungsenergie einer Reaktion herab, in dem sie einen anderen Reaktionsweg ermöglichen und sind somit in der Lage, die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts einer Reaktion zu beschleunigen. Dabei gehen sie idealerweise unverändert aus der Reaktion hervor, auch wenn sie sich vorübergehend mit den Reaktanten verbinden. Der ökonomische Nutzen effizienter Katalysatoren ist enorm: Katalytische Prozesse sind weniger kapitalintensiv, haben geringere Arbeitskosten, produzieren Produkte mit hoher Selektivität und verbrauchen weniger Energie.

In diesem Zusammenhang ist die Gasphasenepoxidierung von Ethylen zu Ethylenoxid mit Hilfe von molekularem Sauerstoff eine der bedeutendsten Entdeckungen in der heterogenen Katalyse. Seit 1940 wird sie in einem Festbettreaktor an einem  $\text{Ag}/\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator bei 500 K und 30 bar und Umsätzen von  $\sim 10\%$  betrieben.<sup>[3]</sup> Dieser Prozess ist deshalb bemerkenswert, weil trotz der Bedeutung von Olefinepoxiden in der chemischen Industrie bis heute keine höheren Olefine als Ethylen mit molekularem Sauerstoff als Oxidationsmittel kommerziell epoxidiert werden können.<sup>[4]</sup> Gerade die Direktoxidationen mit Sauerstoff

werden insgesamt noch zu wenig beherrscht und verstanden, obwohl Oxidationen zu den wichtigsten und gleichzeitig die Umwelt am stärksten belastenden Reaktionen der organischen Chemie gehören.<sup>[1]</sup>

So bleibt auch die kommerziell angewandte, direkte Gasphasensynthese von Propylenoxid (PO) unter Verwendung von molekularem Sauerstoff eine große Herausforderung. PO gehört zu den Basischemikalien und wird in einem Maßstab von mehr als 7,5 Mio. t/a hergestellt.<sup>[5]</sup> Es ist ein wichtiger chemischer Rohstoff für die Herstellung von Polyurethanen und Polyolen, die wiederum in einer Fülle von Endprodukten wie beispielsweise Lacken und Klebstoffen, Matratzen und Verpackungsmaterialien ihren Einsatz finden. Seine ressourcenschonende Produktion ist vor allem aufgrund der großen produzierten Mengen von Bedeutung. In den letzten Jahrzehnten wurde PO nach zwei verschiedenen, umwelttechnisch nachteiligen Verfahren hergestellt.<sup>[3]</sup> So fallen beim Chlorhydrinverfahren chlorierte Nebenprodukte und große Mengen an Salzlauge an, deren Wiederverwertung sich ökonomisch nicht lohnt. Beim Hydroperoxidverfahren entstehen dagegen 2-4 mal mehr Coprodukt als Propylenoxid, dessen Nachfrage auf dem Weltmarkt nicht immer gegeben ist. Das neuerdings angewendete Wasserstoffperoxidverfahren produziert dagegen lediglich H<sub>2</sub>O als Nebenprodukt,<sup>[6]</sup> verwendet aber teures Wasserstoffperoxid, das wiederum über Anthrachinonhydrierung gewonnen wird. Der Nachteil dieses Prozesses liegt somit in der Verwendung eines mehrstufigen Verfahrens in der Flüssigphase,<sup>[7]</sup> das eine entsprechende energieaufwendige Aufreinigung nach sich zieht.

Der Weg der Direktoxidation von Propen hat großes Forschungsinteresse erfahren, seit Haruta und Mitarbeiter als erste das Potential trägerfixierter Goldnanopartikel für die Epoxidierung von Propen durch Disauerstoff in Gegenwart von H<sub>2</sub> als zusätzliches Reduktionsmittel aufzeigten.<sup>[8]</sup> H<sub>2</sub> ermöglicht dabei die Aktivierung von O<sub>2</sub> bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen und damit eine selektive Oxidation von Propen.<sup>[9]</sup>

Bei ergänzenden Studien zeigten sich jedoch auch einige Nachteile der Reaktion.<sup>[10]</sup> Die unter den typischen Reaktionsbedingungen<sup>1</sup> geringen Umsätze von 1-2 % können nicht durch Temperaturerhöhung gesteigert werden, da ansonsten verstärkt Nebenproduktbildung einsetzt. Die Wasserstoffeffektivitäten sind gering, da gleichzeitig die Knallgasreaktion katalysiert wird. Außerdem tritt eine signifikante Desaktivierung innerhalb weniger Stunden (1-3) ein.

Der Einsatz von Gold als Aktivmetall in der Katalyse fand vor allem im letzten Jahrzehnt seit Entdeckung seiner Aktivität für die CO-Oxidation und die PO-Synthese ein gesteigertes

---

<sup>1</sup> atm. Druck, 323-423 K



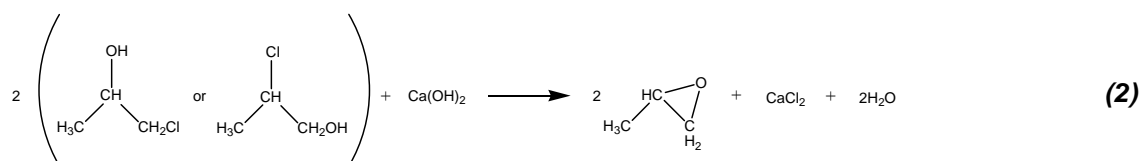
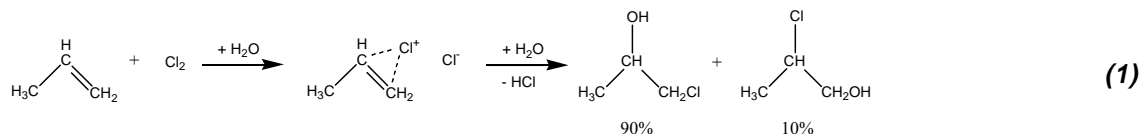
Interesse. Gold hatte lange Zeit den Ruf, katalytisch inaktiv zu sein. Dies hängt sicherlich damit zusammen, dass Gold nur unter ganz bestimmten Bedingungen katalytisch aktiv ist. So zeigte Haruta beispielsweise, dass Au/TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren die PO-Bildung nur katalysieren, wenn die Partikelgröße zwischen 2 und 5 nm liegt.<sup>[11]</sup> Neben der Partikelgröße spielen z. B. Metall-Träger-Wechselwirkungen sowie die Partikelmorphologie eine Rolle. Viele dieser geforderten Eigenschaften lassen sich über die Präparationsbedingungen und die Wahl der Vorläuferverbindungen und des Trägermaterials steuern. So konnte beispielsweise gezeigt werden, dass die Katalysatorstandzeit durch den Einsatz von titanhaltigen Trägermaterialien, in denen das TiO<sub>2</sub> hoch dispers vorliegt, wie beispielsweise in TS-1, deutlich gesteigert werden kann. Häufig führt auch erst die Modifizierung des Katalysators mit sogenannten Promotoren zur gewünschten Aktivität und Selektivität. Im Falle der bereits erwähnten Ethenepoxidierung an Silberkatalysatoren<sup>[3]</sup> erleichtert beispielsweise der Zusatz von CsCl die Desorption und sorgt damit für Ethylenoxidselektivitäten von über 90 %.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden einige katalysatorseitige Aspekte der goldkatalysierten Gasphasenpropenepoxidierung mit Hilfe eines H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>-Gemisches untersucht. Dazu gehörte der Einfluss einzelner Präparationsparameter auf die resultierenden katalytischen Eigenschaften von Au/TS-1-Fällungskatalysatoren (Kapitel 5.1 und 5.1.1), die Modifizierung von Au/TS-1-Katalysatoren mit Zweitmetallen (Kapitel 5.2) sowie die Untersuchung des Promotoreinflusses von Cobalt (Kapitel 5.3). In Kapitel 2 wird dazu zunächst der Stand der Wissenschaft und Technik beleuchtet.

## 2 Stand der Wissenschaft und Technik

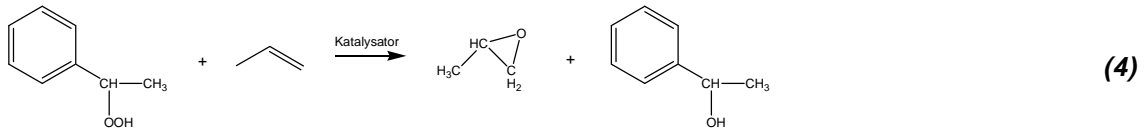
### 2.1 Bedeutung und technische Herstellung von PO

Propylenoxid (PO, auch 1,2-Epoxypropan) ist eine farblose Flüssigkeit von ätherischem Geruch und einem Siedepunkt von 34,2 °C. Es ist leicht entflammbar, in Wasser und Alkohol löslich und findet seine Hauptanwendung als Zwischenprodukt für die Herstellung von Propylenglykol (30%) und Polyetherpolyolen (65%). Diese werden z.B. für die Herstellung von Polyester- und Polyurethankunststoffen verwendet, die in Endprodukten wie Textilfasern, PET-Flaschen, Schaum- und Klebstoffen ihre Anwendung finden und aus unserem heutigen Leben nicht mehr wegzudenken sind. Propylenoxid wird in einem Maßstab von mehreren Millionen Tonnen pro Jahr<sup>2</sup> produziert. Bis vor kurzem kamen dabei zwei verschiedene industrielle Verfahren zum Einsatz, deren ökonomische und umwelttechnische Nachteile die Suche nach Alternativen vorantrieb. Dies war zum einen das Chlorhydrinverfahren, bei dem Epichlorhydrin über Chlorierung von Propen in H<sub>2</sub>O gebildet wird (1), das in einem zweiten Schritt über Hydrolyse mit Ca(OH)<sub>2</sub> zu PO umgesetzt wird (2). Die Abwasseraufreinigung der hierbei in großen Mengen anfallenden Salzlauge und die Entstehung chlorierter Nebenprodukte sind die Hauptnachteile dieses Prozesses.

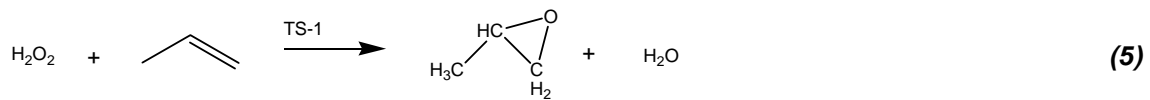


Der zweite, seit langem etablierte Prozess ist der Hydroperoxidprozess. Dieser basiert auf der Bildung eines Alkylhydroperoxids aus einem Alken (3), welches anschließend mit Propen zu PO und Alkohol weiterreagiert (4). Nachteilig ist hier die Bildung von 2-4 mal soviel Coprodukt pro gebildetem PO-Molekül.

<sup>2</sup> Die Weltjahresproduktion an PO betrug 2007 7,5 Mio Tonnen bei einem jährlichem Wachstum von 4 %.<sup>[5]</sup>



Seit kurzem werden neuere Anlagen für die PO-Synthese nach dem HPPO-Verfahren (Hydrogene Peroxide to Propyleneoxide) gebaut, bei dem Propen mit Hilfe von  $\text{H}_2\text{O}_2$  an TS-1 in der Flüssigphase epoxidiert wird (5).



Die weltweit erste HPPO Anlage mit einer Jahreskapazität von 100 000 Tonnen, die in Kooperation von Evonik, Uhde und South Korea Chemicals (SKC) erstellt wurde, wurde 2008 in Korea in Betrieb genommen.<sup>[12]</sup> Eine weitere Anlage von Dow/BASF mit einer Jahreskapazität von 300 000 Tonnen ging Anfang 2009 in Antwerpen in Betrieb.<sup>[13]</sup> Wie im Fließbild dieses Prozesses zu sehen ist (Abbildung 1), wird dabei Propylen direkt mit einer  $\text{H}_2\text{O}_2$ /Methanol-Lösung umgesetzt. Zur Gewinnung des Rohpropylenoxids ist eine energieaufwendige Abtrennung und Aufbereitung der Lösungsmittel mit Hilfe mehrerer Destillationsschritte notwendig.

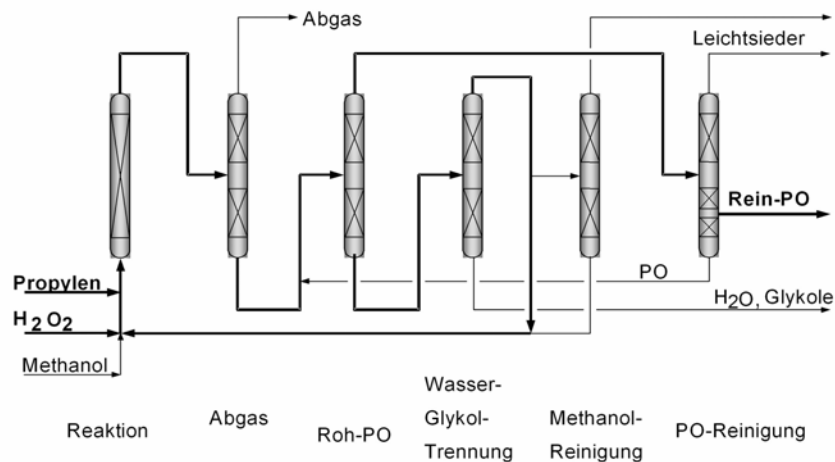


Abbildung 1: Fließbild des BASF-Dow-HPPO-Prozess. <sup>[13]</sup>

Da Wasserstoffperoxid ungefähr den gleichen Marktwert wie PO besitzt, lohnt sich dieses Verfahren insgesamt nur, wenn  $\text{H}_2\text{O}_2$  direkt vor Ort produziert wird und die dabei anfallende verdünnte  $\text{H}_2\text{O}_2$ -MeOH- $\text{H}_2\text{O}$ -Lösung direkt ohne Aufbereitung zur Epoxidierung von Propen an einem TS-1-Katalysator eingesetzt werden kann.

Obwohl bei der Epoxidierung lediglich Wasser als Nebenprodukt entsteht, ist der Gesamtprozess nicht wirklich umweltfreundlich, da die derzeitige industrielle Herstellung von Wasserstoffperoxid über die Autoxidation von Anthrachinon realisiert wird.<sup>[14]</sup> Dieser Prozess weist zwar eine hohe Wasserstoffperoxidausbeute pro Zyklus auf, aber die gleichzeitig ablaufenden Nebenreaktionen machen eine Regenerierung sowohl der Lösungsmittel als auch des Hydrierungskatalysators notwendig. Toxische Abfälle bei der Anthrachinonherstellung, die Generierung großer Lösungsmittelmengen sowie energieaufwendige Trennungsschritte zur Entfernung organischer Verunreinigungen (Abbildung 1) trüben die ökologische wie ökonomische Bilanz.

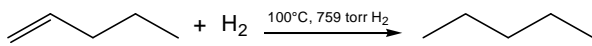
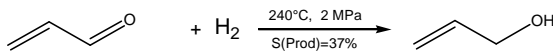
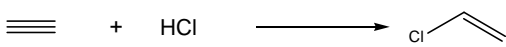
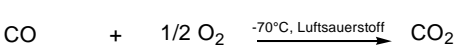
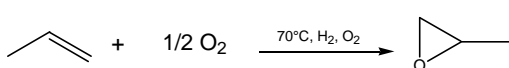
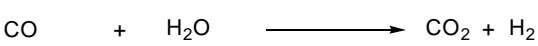


Auch wenn mit diesen neuerlichen Investitionen das industrielle Interesse an alternativen Verfahren zur PO-Synthese vorerst stark abgenommen hat, bleibt auf lange Sicht ein Prozess, der die in-situ-Generierung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  beinhaltet, eine ökonomisch wie ökologisch sinnvolle Alternative. Der Hauptvorteil der goldkatalysierten Gasphasendirektsynthese von PO in einem einzigen Reaktor unter milden Bedingungen liegt in der Einfachheit des Prozesses verbunden mit geringeren Investitionskosten und dem Wegfall der energieaufwendigen Trennung und Aufbereitung der Lösungsmittel, wie sie im HPPO-Prozess erforderlich ist.

## **2.2 Gold als Aktivmetall in der Katalyse**

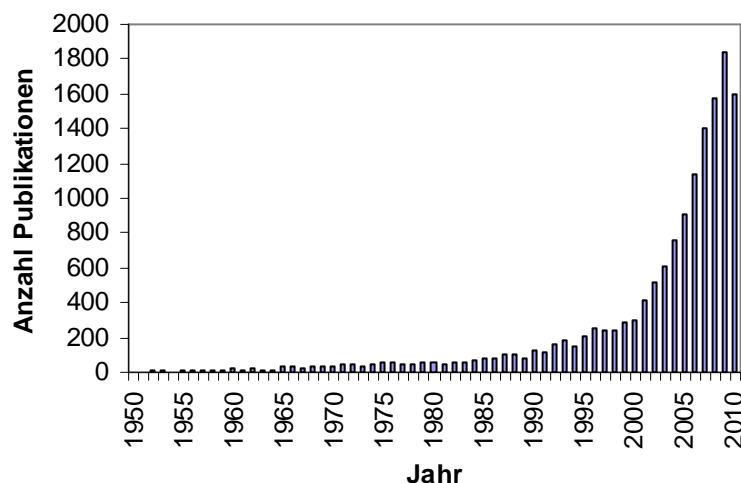
In einem kürzlich erschienenen Artikel zur frühen Geschichte der Au-Katalyse zeigt Bond, dass Au als katalytisches Aktivmetall schon viel länger bekannt ist, als gemeinhin angenommen wird.<sup>[15]</sup> Demnach war die goldkatalysierte Ammoniakzersetzung, die 1823 von Dulong und Thenard entdeckt wurde, unzweifelhaft die erste Beobachtung von Au als Aktivmetall. Michael Faraday berichtete 1834 über die goldkatalysierte Reaktion von  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  bei Raumtemperatur, und 1927 erschien der erste Bericht, dass CO über einer Gaze aus Gold bei 300 °C oxidiert wird. Berichte von vor 1960 haben gemeinsam, dass makroskopisches Au verwendet wurde, das nur sehr geringe Aktivitäten aufweist. Gold als Bulkmetall ist bekannt für seinen edlen Charakter wie seine hohe Korrosions- und Oxidationsbeständigkeit. Es weist eine hohe Dehn- und Schmiedbarkeit auf und besitzt eine relativ hohe Elektronegativität ( $\text{EN}(\text{Au})=2,4$ ). Wegen seiner Inertheit wurde es lange als inaktiv für die Katalyse eingestuft.

Ein breites wissenschaftliches Interesse erfuhr Gold als Aktivmetall erst seit der Entdeckung der herausragenden katalytischen Eigenschaften von Au-Nanopartikeln in der Tieftemperatur-CO-Oxidation durch Haruta im Jahr 1987.<sup>[16]</sup> Seitdem konnte seine Aktivität für eine breite Palette an Reaktionen gezeigt werden (Tabelle 1) und die Anzahl der Publikationen zur Au-Katalyse stieg beträchtlich (Abbildung 2).

**Tabelle 1:** Beispiele und Studien zur Verwendung von Nano-Au-Katalysatoren.

Reaktion	Beispiel / Bedingungen	Katalysator	Autor, Jahr
Alkenhydrierung		Au/Silika	Bond, 1973 <sup>[17]</sup>
Acroleinhydrierung		Au/ZrO <sub>2</sub>	Mohr, 1999 <sup>[18]</sup> , 2003 <sup>[19]</sup>
Hydrochlorierung von Ethin zu Vinylchlorid		Au/C	Hutchings, 1985 <sup>[20]</sup>
Tieftemperatur-CO-Oxidation		Au/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Haruta, 1987 <sup>[16]</sup>
Propylenoxid aus Propen		Au/TiO <sub>2</sub>	Haruta, 1998 <sup>[8]</sup>
Wassergasshiftreaktion		Au/CeO <sub>2</sub>	Fu, 2001 <sup>[21]</sup>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Direktsynthese		Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Landon, 2002 <sup>[22]</sup>
Reduktion von NO		Au/NaY-Zeolith	Salama, 1996 <sup>[23]</sup>

Eine der Traumreaktionen der heterogenen Katalyse stellt die Direktsynthese von Propylenoxid an einem heterogenen Katalysator mit hohen Aktivitäten und Selektivitäten dar. Dementsprechend zog Haruta's Studie zur Propenepoxidierung an Au-Katalysatoren mit Selektivitäten nahe 100%<sup>[8]</sup> sehr große Aufmerksamkeit und eine ganze Reihe an Forschungsaktivitäten nach sich.



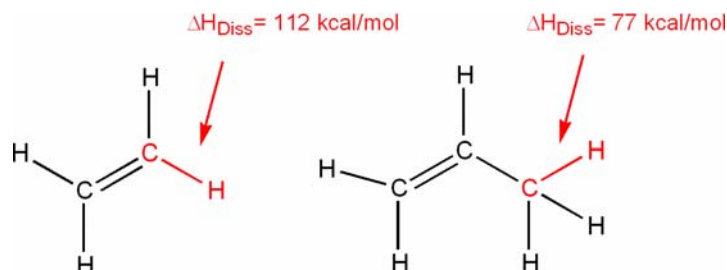
**Abbildung 2:** Anzahl der Treffer zum Stichwort „gold catalysis“ zwischen 1950 und 2010 in der Datenbank „SciFinder“ (Abfrage 11/2010).

Einen großen Einfluss auf die katalytische Aktivität von Goldkatalysatoren haben sowohl die Partikelgröße und –morphologie als auch das verwendete Trägermaterial, das eine Stabilisierung der Nanopartikel erst ermöglicht und dem für mehrere Reaktionen auch elektronische Einflüsse zugesprochen werden. Die Aufklärung der einzelnen Reaktionsmechanismen ist nicht trivial und Gegenstand einer ganzen Reihe von Publikationen.<sup>[8,24-26]</sup> Für die Zukunft wird erwartet, dass Au eine wichtige Rolle in Oxidationsprozessen spielen wird, da es häufig eine bessere katalytische Performance als Pd und Pt in Selektivoxidationen von Kohlenwasserstoffen und organischen Oxygenaten aufweist.<sup>[9]</sup>

## 2.3 Aktivmetalle für die katalytische Propenepoxidierung in der Gasphase

Wie bereits beschrieben, ist die gasphasenkatalysierte Propenepoxidierung bis heute eine der Herausforderungen für die heterogene Katalyse. Deshalb verwundert es auch nicht, dass Gold nicht das einzige Aktivmetall ist, das für diese Reaktion getestet wurde. Im Gegensatz zur Propenepoxidierung ist die Gasphasenepoxidierung von Ethen zu Ethenoxid eines der erfolgreichsten Beispiele der heterogenen Katalyse. Sie läuft bei 500 K und 30 bar ab und wird seit 1940 bei Umsätzen von 10 % an 10-20 Ma.% Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren durchgeführt.<sup>[3]</sup> Erste Versuche, Ag-Katalysatoren auch für die Propenepoxidierung einzusetzen, hatten jedoch die Totaloxidation des Eduktes zur Folge. Der Grund hierfür ist in der unterschiedlichen Reaktivität der beiden Edukte zu suchen. Während Ethen lediglich

vinylische C-H-Bindungen mit einer Dissoziationsenergie von 112 kcal/mol besitzt, weist Propen neben vinylischen auch allylische C-H-Bindungen mit einer Dissoziationsenergie von 77 kcal/mol auf.<sup>[27]</sup> (Abbildung 3)



**Abbildung 3:** Vergleich von CH-Bindungsdissoziationsenthalpien in den Edukten Ethen und Propen.

In Propen wird daher prinzipiell die Abspaltung von allylischem Wasserstoff gegenüber der elektrophilen Addition von O<sub>2</sub> an die C-C-Doppelbindung bevorzugt<sup>[28]</sup> und die Reaktion allylischer H-Atome von adsorbierten, oxygenierten PO-Vorläuferverbindungen mit benachbarten, adsorbierten Sauerstoffatomen resultiert in der Verbrennung.<sup>[3]</sup> Daraus schlussfolgerten Nijhuis et al., dass für die selektive Epoxidierung von Propen Ag-Katalysatoren mit isolierten Aktivzentren synthetisiert werden müssen, auf die gleichzeitig atomarer Sauerstoff aufgebracht werden können muss. Diesen Ergebnissen zur generellen Problematik steht gleichzeitig eine Reihe von aktuelleren Studien zur Seite <sup>[28-35]</sup>, in denen über Erfolge in der Gasphasenpropenenepoxidierung an Ag-Katalysatoren berichtet wird. Onal et al.<sup>[35]</sup> berichteten beispielsweise über die Epoxidierung von Propen mit O<sub>2</sub> an einem Ag/SiO<sub>2</sub>-Katalysator, dem Kupfer als Promotor zugesetzt wurde. Die berichteten PO-Selektivitäten von 5–10 % bei Propenumsätzen zwischen 0-3 % fallen dabei allerdings gering aus. Arco gelang es einen Ag-Katalysator zu entwickeln, der bei einem Umsatz von 3 % immerhin 60 % Selektivität erzielt.<sup>[34]</sup> Die Epoxidierung des mit K, Mo und Cl modifizierten Ag/CaCO<sub>3</sub>-Katalysators findet in Anwesenheit von Chlorethan, Stickoxid und CO<sub>2</sub> statt (vgl. Tabelle 2).

In Untersuchungen von Wang et al. zu Ag/TS-1 schlussfolgern die Autoren, dass oxidisches Silber und kleine Partikel Schlüssel zur Aktivität sind.<sup>[32]</sup> In einer kürzlich erschienenen Publikation<sup>[36]</sup> wurden Hochdurchsatzexperimente zur Präparation und Testung von Katalysatoren für die Direktoxidation von Propen zu Propylenoxid mit molekularem Sauerstoff eingesetzt. Dabei zeigte die Verwendung der Aktivmetalle Cr, Mn, Cu, Ru, Pd, Ag, Sn und Ir die vielversprechendsten Ergebnisse. Jedoch selbst das beste katalytische System,

ein Cu/Mn/SiO<sub>2</sub>-Katalysator, erzielte mit maximal 0,2 % nur eine verschwindend geringe PO-Ausbeute.

**Tabelle 2:** Beispielsysteme für die heterogene Gasphasenepoxidierung von Propen.

Katalysatorsystem	Oxidationsmittel	T [K]	X <sub>Propen</sub> [%]	S <sub>PO</sub> [%]	Ref.
Cu/SiO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	498	0,25	53	[37]
Ag/TS-1	H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	423	0,92	91	[32]
Ag/MoO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	673	a)	60	[33]
Ag-K-Mo/CaCO <sub>3</sub>	O <sub>2</sub>	489	3,8	59	[34]
Au/TiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	323	1,1	99	[8]
Au/TS-1	H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	473	8,8	81	[38]
KCl-FeOx/SBA-15	N <sub>2</sub> O	325	4,5	72	[39]
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O	723	6-12	60	[40]

a) keine Angabe

Kupfer wurde als leichtestes Homologes der 11. Gruppe des PSE bisher relativ wenig untersucht. Lambert et al. fanden in UHV-Studien an Einkristalloberflächen, dass metallisches Kupfer eine höhere intrinsische Selektivität als Silber für die Epoxidierung von Styrol besitzt.<sup>[37]</sup> Bei Versuchen derselben Gruppe an Cu/SiO<sub>2</sub> mit molekularem Sauerstoff und Cu<sup>0</sup> als Aktivkomponente konnte PO-Bildung beobachtet werden (Tabelle 2). Als generelles Problem sehen die Autoren, dass bei Verwendung von Cu bei ausreichend hohen Sauerstoffbedeckungen sowohl Keimbildung als auch Keimwachstum von Kupferoxid stattfindet, welches wiederum zur Verbrennung des Eduktes Propen führt.<sup>[41]</sup> Als mögliche Gegenmaßnahmen schlagen die Autoren die Verwendung von Legierungen, den Cofeed von H<sub>2</sub> bzw. den sequentiellen Feed von O<sub>2</sub> und Alken vor.

Neben der 11. Gruppe wurde über den Einsatz von Pd und Pt sowie von Fe als Aktivmetall für die Gasphasenpropenepoxidierung berichtet. So kann die Oxidation an Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren mit N<sub>2</sub>O<sup>[40]</sup> laut Wang et al. durch Dotierung mit Alkalimetallsalzen wie z.B. KCl zusätzlich verbessert werden.<sup>[39]</sup> SiO<sub>2</sub>-geträgerte Eisenoxide, die mit Aminen modifiziert wurden, konnten Propen in der Gasphase mit Hilfe von N<sub>2</sub>O mit einer Ausbeute von 13,3 % epoxidieren,<sup>[42]</sup> wobei jedoch gleichzeitig ein hoher Anteil an CO<sub>x</sub> entstand.

Pd ist als Aktivmetall in der Flüssigphasendirektsynthese von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bekannt.<sup>[43]</sup> Erste Versuche von Hayashi et al. mit Pt bzw. Pd/TiO<sub>2</sub> in der Gasphasen-PO-Synthese mit H<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> führten allerdings zu annähernd 100 % Propanselektivität.<sup>[8]</sup>



Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass Gold als Aktivmetall für die selektive Gasphasenepoxidierung sehr viel Aufmerksamkeit auf sich gezogen hat, es aber durchaus auch einige Hinweise auf andere Aktivmetalle in dieser Reaktion gibt. Keiner dieser Ansätze war allerdings so gut, dass bisher eine industrielle Anwendung in Erwägung gezogen wurde.

## **2.4 Gasphasenkatalysierte PO-Synthese an Au: Mechanistische Aspekte und Einflussfaktoren**

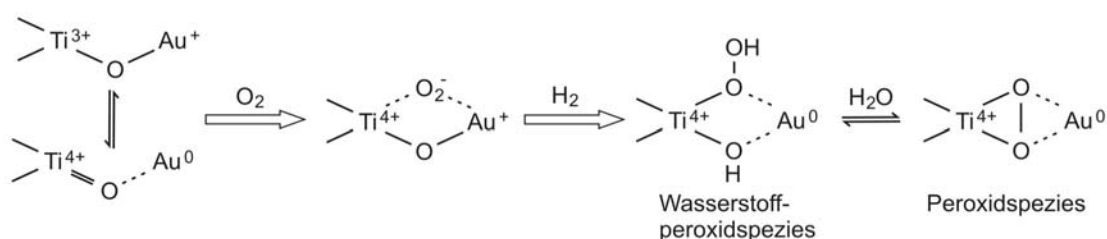
### **1.4.0 Allgemeines**

Die Aktivität von Au/TiO<sub>2</sub> Katalysatoren für die selektive Propenepoxidierung wurde 1998 erstmals von Haruta publiziert.<sup>[8]</sup> Die Epoxidierung fand unter milden Bedingungen (323K, 1 bar) in einem Eduktgasgemisch von N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/Propen = 70/10/10/10 bei PO-Selektivitäten von über 99 % und geringen Umsätzen von  $\approx 1$  % statt. Für die Epoxidierung scheinen sowohl Au als auch TiO<sub>2</sub> notwendig zu sein, obwohl auch Ag/TiO<sub>2</sub>- und Ag/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren mit geringen Selektivitäten zu PO führen.<sup>[8]</sup> Da sowohl O<sub>2</sub> als auch H<sub>2</sub> für die Epoxidierung benötigt werden, wurde schon früh postuliert, dass der Reaktionsmechanismus die Bildung einer Peroxidspezies an Au beinhaltet.<sup>[3]</sup> Obwohl die gasphasenkatalysierte PO-Synthese an Au-Katalysatoren hohe Selektivitäten bei milden Bedingungen in einem einzigen Reaktor ermöglicht, gibt es eine Reihe von Nachteilen, die eine industrielle Anwendung bisher verhinderten. Dazu gehören die geringen Umsätze (typischerweise 1-2 %), geringe Wasserstoffeffektivitäten (<30 %) und geringe Katalysatorstabilitäten. Das bisher beste von Haruta entwickelte System erreichte zwar Umsätze von 10 %, verlor aber innerhalb von 4 h 40 % seiner Aktivität.<sup>[44]</sup> Eine Herangehensweise zur Optimierung dieser Katalysatoren ist der Versuch, den Reaktionsmechanismus und die Einflussfaktoren auf ihre Arbeitsweise zu verstehen. Dazu werden im Folgenden verschiedene Aspekte dieser Reaktion beleuchtet.

### **2.4.1 Mechanismus der Propenepoxidierung und Desaktivierung**

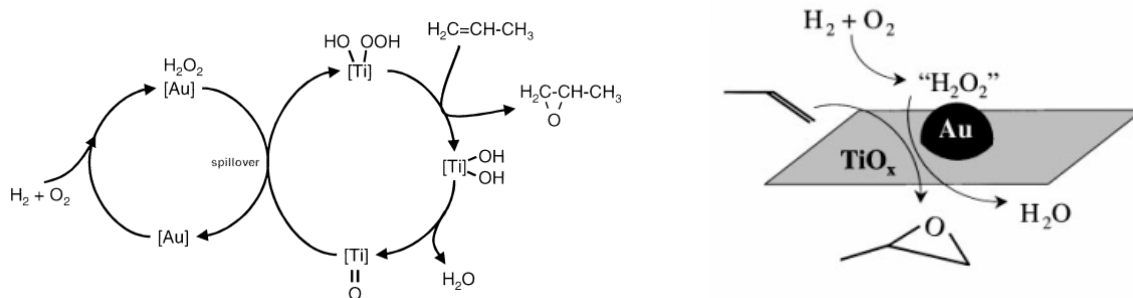
Bis heute gilt der Reaktionsmechanismus der Propenepoxidierung an titanhaltigen Au-Katalysatoren nicht als vollständig aufgeklärt. Einen ersten, noch spekulativen Vorschlag machte Haruta 1998 in seiner ersten Publikation zur PO-Synthese aus Propen an Au/TiO<sub>2</sub> mit Hilfe eines H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>-Gemisches.<sup>[8]</sup> Inspiriert von der Arbeitsweise von Monooxygenaseenzymen, die die Oxidation von Alkenen zu Epoxiden mit hohen Selektivitäten über die reduktive Aktivierung von molekularem Sauerstoff katalysieren, schlug er vor, dass an der Grenze zwischen den Au-Partikeln und dem TiO<sub>2</sub>-Träger ein

Gleichgewicht zwischen  $\text{Ti}^{4+}=\text{O}\cdots\text{Au}^0$  und  $\text{Ti}^{3+}-\text{O}-\text{Au}^+$  existiert (vgl. Abbildung 4). Molekularer Sauerstoff würde über eine kationische  $\text{Ti}^{3+}$  - Aktivstelle aufgenommen und eine negativ geladene Sauerstoffspezies bilden, die direkt über die Reaktion mit Wasserstoff eine hydroperoxo- oder peroxyähnliche Spezies bilden würde. Die auf der Ti-Aktivstelle adsorbierte Sauerstoffspezies würde dann direkt mit dem hauptsächlich auf den Au-Partikeln adsorbierten Propen reagieren. Die Au-Partikel haben in diesem Mechanismus zum einen die Aufgabe, Bindungsstellen zur Propenadsorption zu stellen und sollen zum anderen den Elektronentransfer von  $\text{H}_2$  zu  $\text{O}_2$  erleichtern.



**Abbildung 4:** Erster spekulativer Vorschlag von Haruta, grafisch überarbeitet aus [8].

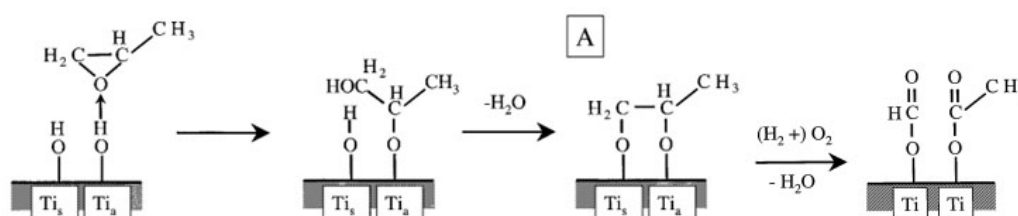
Wenig später diskutierten Nijhuis et al. drei verschiedene Vorschläge zum Mechanismus der Epoxidierung für den Katalysator Au/TS-1.<sup>[24]</sup> Während zwei dieser Vorschläge die Adsorption von molekularem Sauerstoff an eine Ti-Aktivstelle und die gleichzeitige dissoziative Adsorption von  $\text{H}_2$  an Au mit anschließendem Spill-over auf den an der Ti-Aktivstelle gebundenen Sauerstoff beinhalten, bildet sich im dritten Mechanismus an Au Wasserstoffperoxid aus  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$ , der via Spill-over auf die Ti-Aktivstelle übertragen wird und mit Propen aus der Gasphase reagiert (Abbildung 5). Bei diesem von den Autoren favorisierten Vorschlag muss Titan seine Oxidationsstufe nicht wechseln.



**Abbildung 5:** links: favorisierter Vorschlag von Nijhuis, Moulijn<sup>[24]</sup>, rechts: vereinfachtes Schema

Da für die Epoxidierung sowohl  $O_2$  als auch  $H_2$  notwendig sind und Propen in der Flüssigphase mit  $H_2O_2$  über TS-1 epoxidiert werden kann, wurde der Vorschlag der Bildung einer Peroxidspezies an Gold recht schnell in der Literatur akzeptiert, auch wenn sich ihr Nachweis schwierig gestaltete (vgl. Kapitel 2.4.5).

Mul et al. beschäftigten sich mit der Frage, warum die Aktivität der Au/ $TiO_2$ -Katalysatoren schon innerhalb der ersten 1-2 Stunden einbricht, während die Aktivität von Au/ $TiO_2$ / $SiO_2$ -Katalysatoren über viele Stunden erhalten bleibt.<sup>[25]</sup> Aufgrund der Ergebnisse einer ausführlichen IR-Studie postulierten die Autoren, dass gebildetes Propylenoxid mit seinem Sauerstoff an das Wasserstoffatom einer sauren TiOH-Gruppe bindet und dies zu einer säurekatalysierten Öffnung des Epoxidrings führt (Abbildung 6).

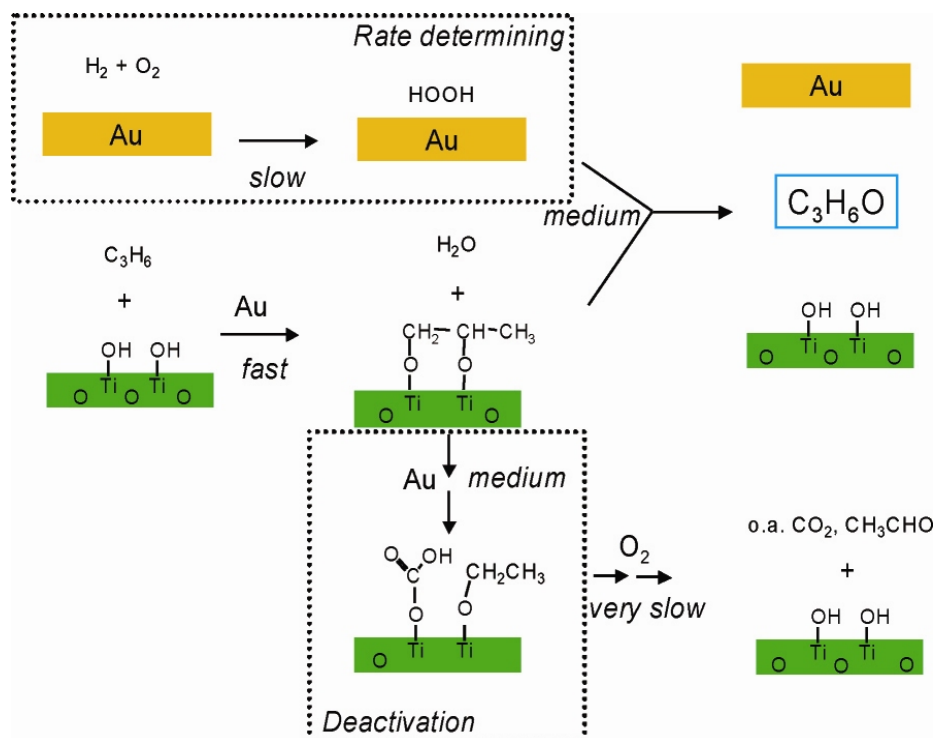


**Abbildung 6:** Bildung der zweizähligen Propoxyspezies auf einem  $TiO_2$ -Träger.<sup>[25]</sup> ( $Ti_s$  - selektives Epoxidierungszentrum,  $Ti_a$  - acides Ti-Atom)

Das dabei gebildete Alkoholintermediat reagiert daraufhin sofort mit einem benachbarten selektiven TiOH-Epoxidierungszentrum und bildet eine zweizählige Propoxyspezies. Damit wird das Aktivzentrum für weitere Umsetzungen von Propen blockiert und der Katalysator desaktiviert mit der Zeit. Die Ähnlichkeit der sich dabei ausbildenden IR-Banden mit den Banden von den adsorbierten Alkoholen ließ für beide Katalysatoren auf eine adsorbierte, 2-zählige Propoxyspezies schließen. Um die Stabilität von Au/ $TiO_2$ / $SiO_2$ -Katalysatoren zu erklären, nehmen die Autoren weiterhin an, dass die SiOH-Gruppen des Trägers bezüglich der Ringöffnungsreaktion von PO keine Aktivität zeigen und lediglich isolierte, tetraedrisch koordinierte  $TiO_x$ -Zentren als Aktivstellen in der Propenepoxidierung dienen. Diese werden nicht durch Propoxybildung beeinflusst, da sie keine benachbarten sauren TiOH-Gruppen aufweisen. Dieser Schluss lag nahe, da schon früher isolierte, tetraedrisch mit Sauerstoff koordinierte Titanatome als Aktivzentren für die Epoxidierung von Olefinen durch organische Peroxide vorgeschlagen wurden und diese Zentren - im Gegensatz zu Titanatomen in agglomerierten  $TiO_x$ -Inseln, die penta- oder oktaedrisch koordiniert vorliegen, nicht brönstedt-sauer sind.<sup>[45]</sup> Für eine hohe Stabilität ist demnach eine räumliche Trennung der tetraedrischen Titanzentren notwendig, weil saure, agglomerierte  $TiO_x$ -Zentren zur Bildung

der zweizähligen Propoxyspezies führen. Die Autoren schlagen deshalb vor, Katalysatorgifte einzuführen, die die sauren Stellen blockieren und damit die Ringöffnungsreaktion vermeiden.

Während laut Mul et al. die zweizählige Propoxyspezies eindeutig für die Desaktivierung verantwortlich ist, auch wenn sie in der Folge zu Carboxylaten weiterreagieren kann,<sup>[25]</sup> wird sie in einer Untersuchung von Nijhuis et al. an Au/TiO<sub>2</sub> als Reaktionsintermediat interpretiert (Abbildung 7).<sup>[46,47]</sup>



**Abbildung 7:** Schematisches Modell des Reaktionsmechanismus von Nijhuis inklusive Desaktivierung für die Propenepoxidierung über Gold/Titandioxid-Katalysatoren.<sup>[3]</sup>

Die Desaktivierung in Anwesenheit von Gold ist nach Nijhuis et al. lediglich auf die Weiteroxidation der Propoxyspezies in Carbonate und Carboxylate zurückzuführen. Im Unterschied zu den Untersuchungen von Mul et al., die sowohl für Au/TiO<sub>2</sub> als auch für Au/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> eine schwache und reversible Propenadsorption über Wasserstoffbindung an die Oberflächenhydroxylgruppen des Trägers detektierten, ist in der IR-Studie von Nijhuis et al. die Propenadsorption an Au/TiO<sub>2</sub> im Gegensatz zum reinen TiO<sub>2</sub>-Träger nicht vollständig reversibel. Stattdessen bilden sich trotz fehlenden Sauerstoffs im Reaktionsgasgemisch Banden aus, die mit Adsorptionsbanden von PO oder 1,2-Propandiol übereinstimmen.<sup>[47]</sup>

Aus dieser Beobachtung schließen die Autoren auf eine Schlüsselrolle von Au in der Epoxidierung. Demnach ist Au nicht nur für die Bildung der Wasserstoffperoxidspezies von

Bedeutung, sondern es aktiviert entweder zusätzlich Propen, das dann mit den Oberflächen-OH-Gruppen des Trägers reagiert, oder es beeinflusst die Reaktivität des benachbarten  $\text{TiO}_2$  so, dass die Propenadsorption erleichtert wird. Außerdem schlussfolgern sie aus ihren Untersuchungen, dass die Desorption der zweizähligen Propoxyspezies und die Bildung von PO erst durch die Anwesenheit von  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  ermöglicht wird.

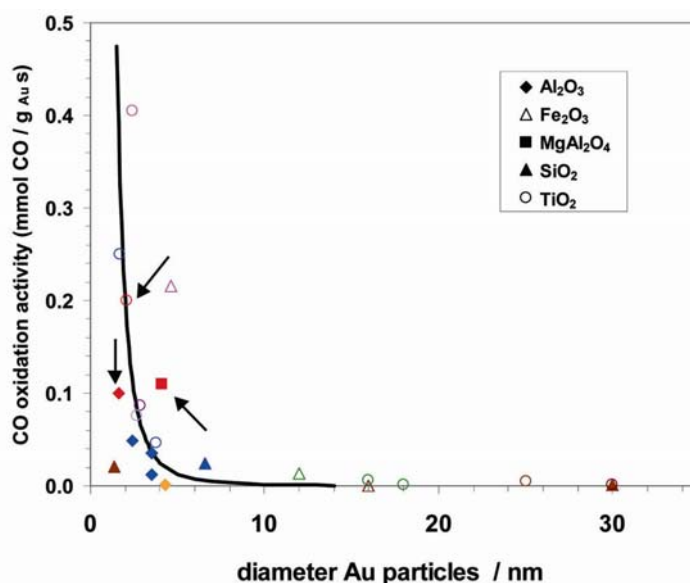
Infolge einer theoretischen Untersuchung zum Reaktionsmechanismus schlussfolgerten Delgass et al., dass der Mechanismus der direkten PO-Synthese viel komplizierter ist, als bisher angenommen wurde.<sup>[48]</sup> Sie schlugen zwei parallel ablaufende Mechanismen vor. Demnach läuft der sequentielle Mechanismus über eine Kombination von Au und der reinen Ti-Defektstelle ab und entspricht damit mehr oder weniger den Vorschlägen von Mul. et al. und Nijhuis et al.. An Au wird die Bildung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  katalysiert, dass dann über Spill-over auf ein Ti-Zentrum übertragen wird. Die eigentliche Propenepoxidierung findet an einem Ti-Zentrum über ein Ti-OOH-Intermediat statt. Der simultane Mechanismus läuft Delgass zufolge dagegen an Au und der Au-Ti-Grenzfläche ab und dominiert bei Au/TS-1-Katalysatoren mit geringer Au-Beladung. Als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beinhaltet er den Angriff von Propen, das an Ti oder der Au-Ti Grenzfläche adsorbiert wurde, auf eine H-Au-OOH-Spezies zur Bildung von PO und Wasser. Er setzt voraus, dass Au eine aktive Rolle in der direkten PO-Synthese spielt, während Titan eher eine indirekte Rolle wie z.B. einen elektronisch promotierenden Effekt auf die Au-Aktivstelle in seiner Nachbarschaft spielt.

Zusammenfassend kann man feststellen, dass Unterschiede in den einzelnen Vorschlägen zum Mechanismus im Detail liegen und Schlussfolgerungen dadurch erschwert werden, dass die Betrachtungen für unterschiedliche titanhaltige Trägermaterialien und Katalysatorsysteme angestellt wurden. Um Fragen wie die nach der genauen Rolle der Goldnanopartikel, des Mechanismus der Propenadsorption, des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes der Reaktion und der Desaktivierung abschließend zu klären, sind daher weitere Forschungsaktivitäten nötig.

## **2.4.2 Anforderungen an das Trägermaterial und Aufbau von TS-1 und $\text{TiO}_2(\text{P25})$**

In der Literatur herrscht ein breiter Konsens, dass reduzierbare Oxide mit einer variablen Stöchiometrie wie  $\text{MnO}_x$ ,  $\text{TiO}_x$ ,  $\text{FeO}_x$  und  $\text{CoO}_x$  zur katalytischen Aktivität von Goldkatalysatoren beitragen, während Oxide mit einer festen Stöchiometrie wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dies nicht tun.<sup>[49]</sup> Wie in einer Auftragung der Katalysatoraktivität in der Tieftemperatur-CO-

Oxidation gegen den Goldpartikeldurchmesser von Lopez et al.<sup>[50]</sup> deutlich wird, spielt zwar der mittlere Partikeldurchmesser von Gold eine größere Rolle als die Wahl des Trägermaterials, aber die reduzierbaren Oxide  $\text{TiO}_2$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zeigen im Vergleich zu den Oxiden fester Stöchiometrie trotz allem 2-4 mal soviel Aktivität. Als Gründe werden eine Reihe von Effekten wie Charge-Transfer-Übergänge (CT), Strong-Metal-Support-Interaction (SMSI) und trägerspezifische Wechselwirkungen von Adsorbaten an der Gold-Träger-Grenzfläche genannt, von denen die meisten durch Fehlstellen im Trägermaterial ausgelöst werden.

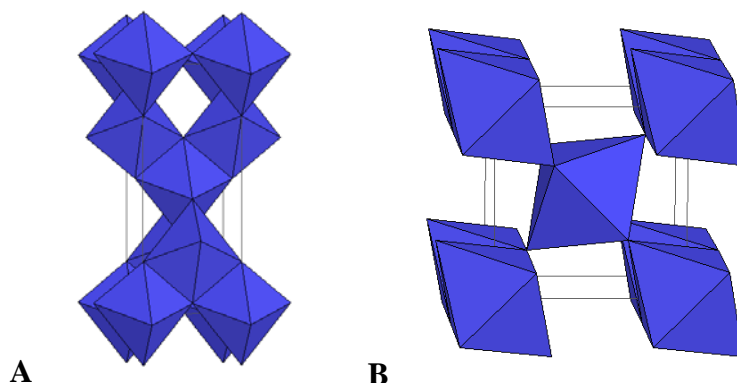


**Abbildung 8:** Auftragung der gemessenen CO-Oxidationsaktivität für Goldkatalysatoren auf verschiedenen Trägermaterialien in Abhängigkeit des mittleren Goldpartikeldurchmessers.<sup>[50]</sup>

In der PO-Synthese konnten bisher lediglich für Au-Katalysatoren auf der Basis von titanhaltigen Trägermaterialien nennenswerte, aber dennoch sehr kleine Umsätze erzielt werden. Wie in Kapitel 2.4.1 beschrieben, sind zur Verhinderung einer schnellen Desaktivierung isolierte, tetraedrische Titanzentren notwendig.

Reine  $\text{TiO}_2$ -Träger werden diesem Anspruch zwar nicht gerecht, aber sie werden in einer ganzen Reihe von Publikationen zur PO-Synthese verwendet,<sup>[8,10,51]</sup> Am häufigsten wird  $\text{TiO}_2(\text{P25})$ , ein kommerziell von Evonik Industries AG erhältliches Titandioxid eingesetzt. Dieses besteht i.A. zu 70 % aus Anatas und zu 30 % aus Rutil (Abbildung 9) und hat eine BET-Oberfläche von  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ . Laut Haruta führt nur die Anatasform von  $\text{TiO}_2$  zu selektiven PO-Katalysatoren.<sup>[52]</sup> Da  $\text{TiO}_2(\text{P25})$  mit 6,2 einen höheren Point of Zero Charge (PZC) als TS-1 besitzt, ist die Trägeroberfläche während der Fällung bei hohen pH-Werten weniger stark negativ geladen, so dass die elektrostatische Abstossung der Goldanionen in Lösung

geringer ausfällt. Aus diesem Grund wird bei Präparation über Auffällung in Au/TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren in der Regel ein um um 2 Größenordnungen höherer Goldgehalt erzielt als in Au/TS-1-Katalysatoren (vgl. auch Kapitel 2.5).

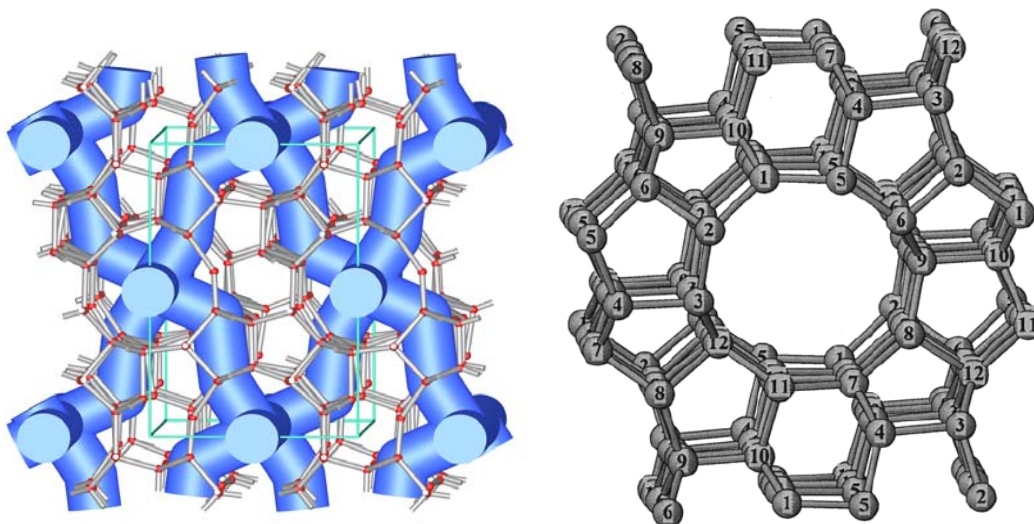


**Abbildung 9:** Schematische Darstellung der Strukturen von A) Anatas und B) Rutil<sup>[53]</sup>

TS-1 wurde Ende der 1970er in den Snamprogetti Laboratorien (heute EniTecnologie) entdeckt<sup>[54]</sup>. Es gehört zu den zwei am häufigsten untersuchten Titansilikaliten, da es als aktiver und hoch selektiver Katalysator für partielle Oxidationen mit dem aus umwelttechnischen Gesichtspunkten attraktiven Oxidationsmittel H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eingesetzt werden kann. Da es isolierte Ti-Zentren besitzt, wurde es vermehrt in Forschungsarbeiten eingesetzt. Strukturell leitet es sich von Silikalit-1 ab, dem rein siliziumhaltigen Homologen des ZSM-5-Zeolithen. Dessen Gerüst wird durch 2 sich kreuzende röhrenförmige Kanäle aus 10-Ringen mit einem Durchmesser von 510 bis 550 pm durchzogen, während seine synthetische Grundeinheit aus 5-Ringen besteht. (Abbildung 10).

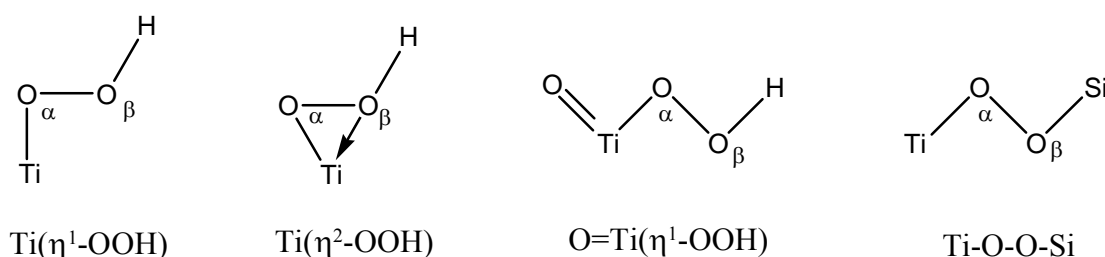
TS-1 erhält man während der Hydrothermalsynthese oder Nachbehandlung von Silikalit-1 mit TiCl<sub>4</sub> durch isomorphe Substitution eines Teils der Gitter Si<sup>IV</sup>- durch Ti<sup>IV</sup>-Ionen. Wegen des Unterschieds der Ionenradien ist dabei der Anteil an Ti<sup>IV</sup> im Gitter Ti<sub>x</sub>Si<sub>(1-x)</sub>O<sub>2</sub><sup>3</sup> begrenzt und im Gegensatz zur Substitution mit 3-wertigen Elementen wie Al<sup>III</sup>, Fe<sup>III</sup>, Ga<sup>III</sup> und B<sup>III</sup> entsteht keine negative Ladung im Zeolithgitter, die durch Gegenionen ausgeglichen werden müsste, so dass TS-1 auch keinen Brönstedtsäurecharakter besitzt.<sup>[55]</sup>

<sup>3</sup> mit je nach Präparation und Publikation variierendem Maximalanteil x zwischen 0,025 und 0,09



**Abbildung 10:** links: Dreidimensionale Darstellung des Kanalsystem im ZSM5-Zeolithen.<sup>[56]</sup> rechts: 12 kristallographisch unterschiedliche Tetraederstellen in der orthorhombischen Form von Silikalit-1.<sup>[57]</sup>

Trotz großer Forschungsaktivitäten seit seiner Entdeckung gilt die Funktionsweise von Titansilikaliten noch immer nicht als vollständig aufgeklärt. Kürzlich erschienene Reviews fassen die bisherigen Ergebnisse zusammen.<sup>[58,59]</sup> Demnach wurden die isomorphe Substitution durch Ti(IV), die tetraedrische Konfiguration des Titanatoms, die reversible Spaltung einer Ti-OSi-Bindung durch protische Adsorbate und die Bildung einer Ti-OOH-Spezies mehrfach bestätigt.<sup>[59]</sup> Diskutiert wird dagegen die Struktur der Ti-OOH-Spezies sowie die Rolle von protischen Adsorbaten bzw. Lösungsmitteln und damit einhergehend der Reaktionsmechanismus. Abbildung 11 zeigt die gängigsten Vorschläge für die Aktivspezies in Epoxidierungsreaktionen.<sup>[60]</sup>



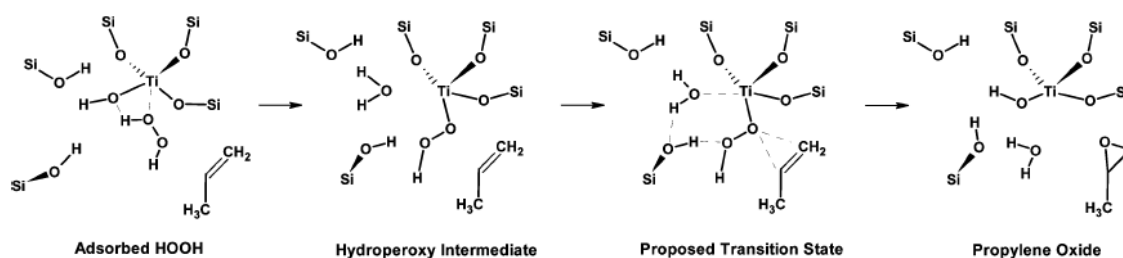
**Abbildung 11:** Vorschläge für die Aktivstelle in TS-1 bei Epoxidierungsreaktionen.<sup>[60]</sup>

Während sich die kürzlich von Munakata et al. vorgeschlagene Ti-O-O-Si Spezies bei der Einbringung ins Zeolithgitter als extrem instabil erwies, konnte die Titanylspezies  $\text{O}=\text{Ti}(\eta^1\text{-OOH})$  nicht über UV-Vis nachgewiesen werden. Im Vergleich erwies sich die zweizählige Wasserstoffperoxidspezies  $\text{Ti}(\eta^2\text{-OOH})$  in Computersimulationen mit kleinen Clustern ohne



Lösungsmittelmoleküle als energetisch günstiger, wobei die einzähnige  $\text{Ti}(\eta^1\text{-OOH})$  Spezies in Modellen bevorzugt wurde, die die Anwesenheit von zwei Wassermolekülen berücksichtigten.

Neuere Studien ziehen Gitter- $\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Spezies benachbart zu Si-Leerstellen als Aktivzentren in Betracht.<sup>[60,61]</sup> Diese Idee kam auf, nachdem über Neutronenbeugung gezeigt werden konnte, dass in TS-1-Trägern 5-8 % der Tetraederstellen defekt sind.<sup>[62]</sup> In derselben Studie wurde gezeigt, dass sich die  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Ionen nicht zufällig auf die 12 kristallographisch verschiedenen Tetraederstellen verteilen, sondern dass die Zentren T6, T7, T11 und bedingt T10 als Substitutionszentren bevorzugt werden (vgl. Abbildung 10) und dass die gleichen Stellen auch als Si-Leerstellen vorkommen. Auch wenn über die bevorzugten Tetraederzentren in der Literatur noch Uneinigkeit herrscht,<sup>[57,62]</sup> wurde die damit naheliegende Möglichkeit, dass Si-Leerstellen und  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Zentren benachbart vorliegen, in theoretischen Studien nachvollzogen. Wells et al.<sup>[61]</sup> formulierten daraufhin den in Abbildung 12 vorgestellten Reaktionsmechanismus für die Propenepoxidierung in wässriger Wasserstoffperoxidlösung. In diesem Mechanismus bildet sich eine  $\text{Ti}(\eta^1\text{-OOH})$ -Spezies als reaktive Zwischenstufe, deren Koordination sich im Epoxidierungsübergangszustand zur 6-fach verzerrten oktaedrisch koordinierten  $\text{Ti}(\eta^2\text{-OOH})$ -Spezies erweitert. Eine simultane Hydridübertragung erleichtert die Sauerstoffabstraktion durch Propen und stabilisiert den Übergangszustand (Abbildung 12).



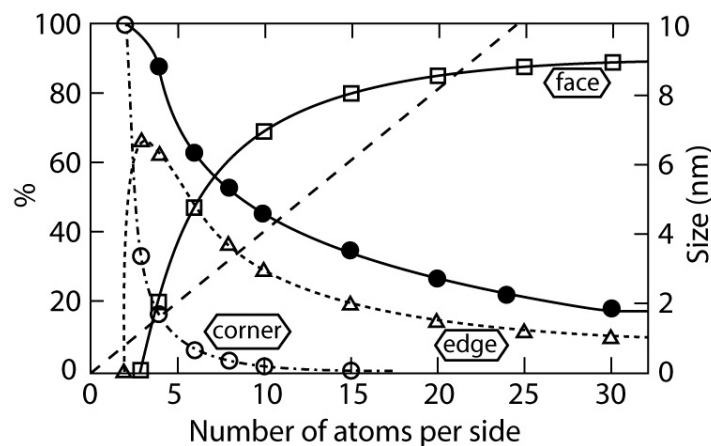
**Abbildung 12:** Mechanismus für die Propenepoxidierung zu PO mit Hilfe von  $\text{H}_2\text{O}_2$  an einer Defektstelle in TS-1.<sup>[61]</sup>

### 2.4.3 Einfluss der Goldpartikelgröße und -morphologie

Schlüsselparameter für die katalytische Aktivität scheinen sowohl die Form als auch die Größe der Au-Nanopartikel zu sein. Laut einer Studie von Haruta<sup>[8,11]</sup> sind hemisphärische Goldpartikel mit einem Durchmesser von 2-5 nm optimal für die PO-Synthese an  $\text{Au/TiO}_2$ . Für Partikel unterhalb 2 nm wurde vor allem das Hydrierungsprodukt Propan detektiert, was auf veränderte elektronische Eigenschaften von Gold-Nanopartikeln zurückgeführt wurde. Für

Partikel größer 5 nm dominierten dagegen Verbrennungsprodukte. Als Hauptgrund hierfür wurde die geringere Au/TiO<sub>2</sub>-Grenzfläche genannt, die weniger Aktivzentren/Fläche für die Epoxidierung stellt, weshalb hemisphärische Partikel den sphärischen überlegen sein sollten. Delgass et al. berichteten über sehr hohe PO-Bildungsraten pro g Au für 0,01 Ma.% Au/TS-1-Katalysatoren bei gleichzeitiger Abwesenheit von jeglichen sichtbaren Partikeln über TEM (Auflösungsgrenze  $\approx 1$  nm). Deshalb schlugen sie vor, dass der Hauptanteil an Aktivität dieser Katalysatoren auf sehr kleine, im TEM nicht sichtbare Partikel zurückzuführen sei.<sup>[38]</sup>

Die ungewöhnliche Aktivität von Au-Nanopartikeln ist Gegenstand einer Reihe von Untersuchungen. Als ein Grund wird die mit abnehmender Partikelgröße zunehmende Anzahl niedrig koordinierter Aktivzentren wie Ecken- und Kantenatome genannt. Hardeveld und Hartog betrachteten systematisch, wie sich die Atomanzahl für eine bestimmte Koordinationszahl (CN) mit der Partikelgröße für eine bestimmte Kristallform ändert.<sup>[63]</sup> Demnach nimmt die Anzahl der Atome an den Spitzen am schnellsten ab, gefolgt vom Anteil der Kantenatome (Abbildung 13).



**Abbildung 13:** Anzahl der Oberflächenatome in einem perfekten Oktaeder in Ecken-(○), Kanten-(△) und Flächenposition (□) sowie die Partikelgröße (-) und Dispersität (●) als Funktion der Atomanzahl pro Seite.<sup>[63]</sup>

Eng verknüpft mit dieser geometrischen Betrachtung sind Überlegungen zum Einfluss der Partikelgröße auf elektronische Faktoren. Dazu zählt z.B. der Größenquantisierungseffekt (quantum size effect). Theorie und Experiment deuten darauf hin, dass die Charakteristika des Bändermodells für massives Metall nur gegeben sind, wenn die Partikel mehr als 150 Atome enthalten.<sup>[64]</sup> Die Bandlücke  $\delta$  zwischen benachbarten Energiebändern kann durch Gleichung (6) angenähert werden ( $E_{\text{Fermi}}$ =Fermienergie) und steigt mit sinkender Atomanzahl  $n$  und demzufolge mit der Partikelgröße:

$$\delta \approx \frac{E_{\text{Fermi}}}{n} \quad (6)$$

Wird die Bandlücke größer als die thermische Energie  $k \cdot T$ , verlieren die Partikel ihren Metallcharakter. Für Au/TiO<sub>2</sub> existiert eine solche Bandlücke unterhalb einer Größe von 4 nm. Ab dieser Größe kommt es also zu veränderten Eigenschaften aufgrund eines Metall-Nichtmetall-Übergangs.

Die Partikel können jedoch nicht nur durch ihre Größe, sondern auch durch Wechselwirkung mit dem Trägermaterial, z.B. über einen Charge-Transfer-Effekt, elektronisch beeinflusst werden. So wurde in einer Studie zur CO-Oxidation an auf MgO geträgerten Goldoktameren festgestellt, dass die F-Zentren auf der Metalloxidoberfläche eine Rolle als Aktivzentren spielen.<sup>[65]</sup> Dabei dienen sie nicht nur dazu, die abgeschiedenen Au-Cluster stärker zu binden, sondern kontrollieren zusätzlich die Ladung der Au-Cluster und fördern dadurch die Aktivierung von adsorbierten Reaktanden.

#### 2.4.4 Funktion und Oxidationszustand der aktiven Au-Spezies

Die Rolle des Oxidationszustandes von Au hat große Aufmerksamkeit erzielt, seit oxidierte Au-Spezies als Aktivzentren für die CO-Oxidation in verschiedenen Au-Trägerkatalysatoren vorgeschlagen wurden. Trotzdem ist bis heute unklar, ob Au<sup>3+</sup> oder Au<sup>0</sup> die aktive Spezies in der CO-Oxidation ist. Bond und Thompson schlugen vor, dass periphere Atome aus kationischem Au bestehen könnten und für die Aktivierung des Disauerstoffs im Katalyseprozess verantwortlich sind.<sup>[9]</sup> Für die Wassergasshiftreaktion konnte über Cyanidlaugerei metallisches Au aus dem Katalysator entfernt werden, ohne dass die katalytische Aktivität beeinflusst wurde.<sup>[66]</sup> Bisher gibt es jedoch nur wenige Studien, die sich mit dem Oxidationszustand von Au in der PO-Synthese befassen. Chowdhury et al.<sup>[67]</sup> wiesen sowohl für den frisch präparierten als auch für den kalzinierten Katalysator die Anwesenheit von oxidischem wie metallischem Au über ex-situ-XANES nach. Auch wenn Au<sup>III</sup> unter Reaktionsbedingungen eigentlich reduziert vorliegen sollte, schlagen die Autoren vor, dass ein kleiner Anteil an oxidischem Au während der Propenepoxidierung vorhanden sein und die Adsorption von O<sup>2-</sup> erleichtern könnte. Hierzu führen sie eine Studie von Miller et al. an, die gezeigt hatte, dass sich Au<sup>III</sup> mit O<sup>2-</sup> aus der Wechselwirkung zwischen Sauerstoff und metallischem Au auf kleinen Nanopartikeln bilden kann.

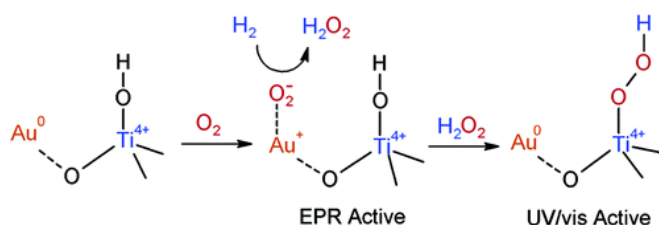
### 2.4.5 Nachweis der in-situ-Bildung einer $\text{H}_2\text{O}_2$ -Spezies

Die generelle Annahme, dass sich aus  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  eine Wasserstoffperoxidspezies an  $\text{TiO}_2$ -geträgerten Goldnanopartikeln bildet, wurde schon in den ersten Veröffentlichungen zur PO-synthese an Au postuliert,<sup>[8,24]</sup> aber ihr Nachweis gestaltete sich als schwierig. Für die Bildung einer Wasserstoffperoxidspezies sprach die Tatsache, dass man Propen an TS-1 mit Hilfe von  $\text{H}_2\text{O}_2$  in der Flüssigphase epoxidieren kann - die Grundlage des HPPO-Verfahrens. Außerdem deutete eine Reihe von theoretischen Berechnungen auf die Bildung einer OOH - oder sogar  $\text{H}_2\text{O}_2$ - Spezies hin.<sup>[68-71]</sup>

Versuche von Nijhuis et al., die sich bildende Spezies über Raman-Spektroskopie und IR nachzuweisen<sup>[47]</sup>, misslangen jedoch ebenso wie erste Versuche von Haruta et al., die Sauerstoffspezies über ESR nachzuweisen.<sup>[8]</sup> Erstmals gelang Goodman et al. 2004 der Nachweis der Bildung einer Wasserstoffperoxidspezies aus  $\text{H}_2/\text{O}_2$  in der Gasphase an  $\text{Au}/\text{TiO}_2$  ex-situ über inelastische Neutronenstreuung (INS) (Inelastic Neutron Scattering).<sup>[72]</sup> Dazu wurde der Katalysator im Anschluss an die Reaktion von  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  bei 250 °C unter He-Fluss mit flüssigem  $\text{N}_2$  abgekühlt und anschließend eine Aufnahme der Spektren bei 20 K durchgeführt. Dabei fanden die Autoren eine scharfe Bande bei  $1230\text{ cm}^{-1}$ , die asymmetrischen Biegeschwingungen ( $\delta_{\text{as}}(\text{OOH})$ ) der Wasserstoffperoxidspezies zugeordnet wurde. Da bekannt ist, dass sich an einer Katalysatoroberfläche gebildetes  $\text{H}_2\text{O}_2$  leicht zu  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt, wenn es nicht durch eine Säure oder Oberflächenprotonen stabilisiert wird, folgerten die Autoren, dass es wahrscheinlich entweder an Au gebunden oder durch  $\text{H}_2\text{O}$  komplexiert vorliegt. Diese These wird durch eine breite Bande im Bereich von  $1450\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ , die laut Autoren auf ein mit  $\text{H}_2\text{O}$  komplexiertes Wasserstoffperoxidradikal hinweist, sowie eine breite, strukturierte Bande zwischen  $500\text{ und }900\text{ cm}^{-1}$ , die typisch für Biege-, Streck- und Torsionsschwingungen von gebundenen oder adsorbierten Wassermolekülen ist, unterstützt. Nicht geklärt werden konnte in dieser Studie, wo genau und nach welchem Mechanismus sich das Wasserstoffperoxid bildet.

Einen Hinweis auf die Adsorption von Sauerstoff an Au als Zwischenschritt zur Bildung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  gaben DFT-Rechnungen von Delgass et al.. Demzufolge könnte das  $\text{O}_2^-$ -Intermediat gefangen werden und an einer synergistischen  $\text{Au-Ti}^{4+}$ -Aktivstelle adsorbiert werden.<sup>[71]</sup> Genau diese  $\text{O}_2^-$ -Spezies konnten Haruta et al. im Anschluss an die Propenepoxidierung an einem  $\text{Au}/\text{Ti-SiO}_2$ -Katalysator über EPR beobachten (Abbildung 14).<sup>[67]</sup> Neben den EPR-Signalen  $g_x=2,001$  und  $g_y=2,004$  wurde eine Schulter bei 2,011 detektiert. Dabei ist der  $g_z$ -Wert eines Superoxidanions nicht nur sensitiv bzgl. des Oxidationszustands und der Koordination, sondern auch bzgl. der lokalen Geometrie, zu der das Kation koordiniert ist.<sup>[73]</sup>

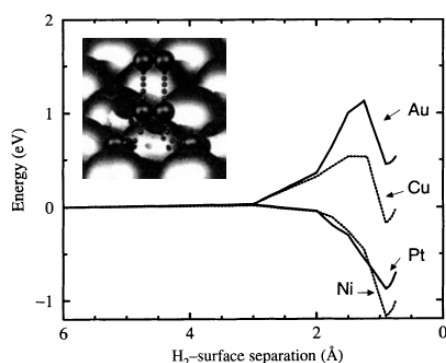
Laut Autoren deutet das Fehlen eines EPR-Peaks für  $\text{Ti}^{3+}$  darauf hin, dass  $\text{O}_2^-$  auf dem Au, an  $\text{Ti}^{4+}$  oder noch wahrscheinlicher auf der Grenzfläche beider adsorbiert ist.<sup>[67]</sup> Bei der Untersuchung desselben Katalysators über in-situ UV-Vis-Spektroskopie wurde neben den typischen Charge-Transfer-Banden der tetraedrischen  $\text{Ti}^{4+}$ -Spezies bei 43000-45000  $\text{cm}^{-1}$  und den Goldplasmon-Resonanzen bei 18000-20000  $\text{cm}^{-1}$  außerdem eine Bande bei 28000  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet, die im Laufe der Reaktion zunahm und einer Charge-Transfer-Wechselwirkung zwischen dem Hydroxidliganden ( $-\text{OH}$ ) und dem Titanatom zugeordnet wurde. Diese Ergebnisse können mit einem Modell in Einklang gebracht werden, in dem Sauerstoff und Wasserstoff an Gold aktiviert werden und über das Intermediat einer EPR aktiven ( $\text{O}_2^-$ )-Spezies Wasserstoffperoxid bilden, das im nächsten Schritt über Spill-over auf die  $\text{Ti}^{4+}$ -Aktivstelle übertragen wird, um dort eine Wasserstoffperoxidspezies zu bilden (Abbildung 14).



**Abbildung 14:** Mechanistisches Modell zur Bildung der Wasserstoffperoxospezies aufgrund von UV-Vis und EPR-Untersuchungen.<sup>[67]</sup>

#### 2.4.6 Adsorption von $\text{H}_2$ , $\text{O}_2$ bzw. $\text{H}_2/\text{O}_2$ und Propen an Gold

Die Bildung einer Wasserstoffperoxidspezies an Au, die in der Literatur postuliert und weitgehend akzeptiert wird, setzt die Adsorption und Aktivierung von  $\text{O}_2$  und/oder  $\text{H}_2$  voraus. Gold ist jedoch, wie bereits erwähnt, für seinen inerten Charakter und damit verbunden für sein Unvermögen,  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  zu chemisorbieren, bekannt. Um den noblen Charakter von Au zu verstehen, beschäftigten sich beispielsweise Hammer und Nørskov in ihrer DFT-Studie mit der  $\text{H}_2$ -Dissoziation (Abbildung 15, links).<sup>[74]</sup> Sie berechneten die Reaktionsenergien für  $\text{H}_2$  auf einer (111)-Oberfläche für Ni, Cu, Pt und Au und kamen zu dem Ergebnis, dass Au die höchste Dissoziationsbarriere und den am wenigsten stabilen Chemisorptionszustand aufweist. Demnach muss die  $\text{H}_2$ -Dissoziation im Vergleich zu Ni und Pt sowohl an Au als auch an Cu aktiviert werden.



Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
		-6.30	-5.07	-3.90	-2.51
Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
-7.48		-4.62	-4.03	-1.20	-0.65
W	Re	Os	Ir	Pt	Au
-8.62			-4.65	-2.17	+0.54

**Abbildung 15:** links: Berechnete Energieminima für die Dissoziation von  $H_2$  an einer (111) Oberfläche von Ni, Cu, Pt und Au.<sup>[74]</sup> rechts: Berechnete Energien für die dissoziative Chemisorption von Sauerstoff an Übergangsmetalloberflächen in Bezug auf das Molekül im Vakuum. Annahme einer fcc(211)-Struktur, Ausnahme: Fe, Mo, W: bcc( 210)-Struktur.<sup>[75]</sup>

Experimentelle Hinweise auf eine schwache, dissoziative Wasserstoffchemisorption an Goldnanopartikeln lieferten unter anderem Studien von Bokhoven et al.<sup>[76-78]</sup> Darin bestätigten sie das Vorliegen einer Aktivierungsenergiebarriere bei der Adsorption und Dissoziation von Wasserstoff an Gold. So konnten sie beispielsweise über  $H_2$ -Chemisorption zeigen, dass die Wasserstoffaufnahme von geträgerten Goldkatalysatoren mit der Temperatur steigt oder wenigstens konstant bleibt, wohingegen sie beispielsweise für Platinkatalysatoren sinkt. Ausserdem konnten sie zeigen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der H/D-Austauschreaktion mit steigender Temperatur zunimmt.

In einer aktuellen Studie haben Nørskov et al. auch die Energien für die dissoziative Chemisorption von Sauerstoff an Übergangsmetalloberflächen relativ zu einem freien Sauerstoffmolekül im Vakuum berechnet.<sup>[75]</sup> Für Fe, Mo und W wurde das bcc-Gitter und für alle anderen Metalle ein fcc-Gitter als Grundlage genommen (Abbildung 15, rechts). Von allen betrachteten Metallen ist Gold demnach das einzige Metall, für das eine positive dissoziative Chemisorptionsenergie berechnet wurde. Somit ist auch die  $O_2$ -Dissoziation auf einer terrassierten (211)-Goldoberfläche ein endothermer Prozess, der aktiviert werden muss. Ein Grund für die schwache Sauerstoffbindung an Au sind der Studie zufolge die Energien der sich ausbildenden Orbitale. So sind in die Bildung der Sauerstoffmetallbindung laut Molekülorbitaltheorie die Metall-d- und die Sauerstoff-p-Valenzorbitale involviert. Da die d-Orbitale von Cu, Ag und Au eine so niedrige Energie besitzen, dass die Metall d-2p antibindenden Zustände notwendigerweise gefüllt sind, führt dies zur niedrigsten Bindungsenergie für Sauerstoff in jeder Übergangsmetallreihe. Die zusätzliche zunehmende Schwächung der Sauerstoff-Metall-Bindung innerhalb der 11. Gruppe kann über die Pauli-

Abstoßung zwischen den Sauerstoffvalenzorbitalen und den Metall-d-Orbitalen erklärt werden. Die Pauli-Abstoßung ist für Au am größten, weil die 5d-Orbitale weiter außen liegen als die 4d- und die 3d-Orbitale.

Trotz dieser generellen Inertheit von Au gegenüber der Adsorption und Dissoziation von Wasserstoff und Sauerstoff, existieren zahlreiche experimentelle Hinweise, die darauf hindeuten, dass Au unter bestimmten Umständen für die Adsorption und Dissoziation kleinerer Moleküle wie  $H_2$  und  $O_2$  aktiv ist.

In der Literatur werden dazu verschiedene Erklärungen diskutiert.<sup>[75]</sup> So wird beispielsweise postuliert, dass die Aktivität von der Art der Au-Atome in den Partikeln abhängt. So könnten in Au-NP beispielsweise niedrig koordinierte Au-Atome als Aktivzentren fungieren oder ein Wechsel der elektronischen Struktur aufgrund eines Metall-Isolator-Übergangs von Bedeutung sein. In einer DFT-Studie zur Adsorption von O, CO und  $O_2$  auf Au(111) und Au(211)<sup>[79]</sup> wurde zum Beispiel festgestellt, dass die Anwesenheit von Stufen und Oberflächendefekten, deren Dichte mit abnehmender Partikelgröße zunimmt, die Fähigkeit, einfache Adsorbate zu binden, steigert. Experimentell konnte durch eine weitere FT-IR Studie die Dissoziation von  $H_2$  an Au-Nanopartikeln geträgert auf  $TiO_2$  und  $Fe_2O_3$  bei RT belegt werden.<sup>[80]</sup> Außerdem konnte gezeigt werden, dass der  $H_2$ - $D_2$  Isotopenaustausch an  $\gamma-Al_2O_3$  durch die Anwesenheit von kleinen Au-Partikeln beschleunigt werden kann.<sup>[81]</sup> Sind die Partikel  $<3$  nm läuft die Reaktion sogar schon bei RT ab. Neben den direkten Eigenschaften von Au-Nanopartikeln werden indirekte Einflüsse des Trägers als Ursache der Aktivität diskutiert. So konnte beispielsweise in einer DFT-Studie gezeigt werden, dass ein Anstieg der Gitterkonstante von Au parallel zur Oberfläche von nur 1,5 % ausreicht, um die  $O_2$ -Dissoziation thermoneutral zu machen.<sup>[79]</sup> Laut Autoren kann die Wechselwirkung an der Trägergrenzfläche kleiner Au-Partikel eine solche Verzerrung parallel zur Au-Oberfläche induzieren. Dies könnte der Grund sein, weshalb an dünnen Au-Filmen, die epitaktisch auf Ir(111) aufgebracht wurden, eine dissoziative Adsorption von  $H_2$  bzw.  $D_2$  detektiert werden konnte, selbst wenn die OF vollständig mit 3-8 Monolagen Au bedeckt war.<sup>[82]</sup> Auch an Oberflächen-Au-Atomen auf einer Cu(100)-Oberfläche konnte die Physisorption von molekularem Wasserstoff über LEED und EELS bei 10-15 K nachgewiesen werden.<sup>[83]</sup> Dabei nahm die durchschnittliche Anzahl von Adsorptivmolekülen pro Au-Atom mit steigendem Au-Bedeckungsgrad ab. Für eine Adatom-Monolage von 4 % lagerten sich 6  $D_2$ -Moleküle an ein Au-Adatom an.

Als weiterer indirekter Einfluss des Trägers auf die Aktivität wird ein Charge-Transfer-Übergang zum oder vom Träger diskutiert.<sup>[75]</sup> Laut DFT-Rechnungen von Haruta ist die O<sub>2</sub>-Adsorption für mehrere Modellsysteme wie Au, Au<sub>13</sub> und Au<sub>55</sub> möglich und eine negative Ladungsdichte auf der Au-Oberfläche in diesen Clustern spielt dabei eine Rolle.<sup>[84]</sup> Da sich laut Autoren größere Cluster von 3-5 nm im Vergleich zu den extrem kleinen Modellclustern eher wie Bulkmetall verhalten, schlagen sie vor, dass die negative Ladung der peripheren Au-Atome in diesem Fall durch eine starke Heterobindung vom Au zum Träger induziert wird. Schließlich und endlich wird als Grund ein direkter Einfluss des Trägers postuliert wie beispielsweise die Abgabe von aktiviertem Sauerstoff vom Träger oder auch die Anwesenheit spezieller Aktivzentren an der Grenzfläche vom Metall zum Oxid.<sup>[75]</sup>

Die Entscheidung, welcher der erwähnten Gründe für eine höhere Aktivität ausschlaggebend ist, ist nicht ganz einfach, da sich die einzelnen Faktoren teilweise selbst gegenseitig beeinflussen. So hat z.B. die Au/Träger-Wechselwirkung einen Einfluss auf die Au-Partikelmorphologie, und diese wiederum beeinflusst die Anzahl der niedrig koordinierten Atome. Außerdem ist in komplexen Reaktionssystemen mit mehreren Komponenten auch denkbar, dass sich einzelne Adsorbate gegenseitig beeinflussen. So wurde beispielsweise in einer DFT-Studie mit Au<sub>14</sub>, Au<sub>25</sub> und Au<sub>29</sub>-Modellclustern festgestellt, dass bei Anwesenheit von vordissoziiertem Wasserstoff im Au-System die Adsorptionsenergie von Sauerstoff absolut viel höher ist.<sup>[85]</sup>

Die Adsorption von Propen am Trägermaterial von Au/TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren konnte in einer ganzen Reihe von Untersuchungen nachgewiesen werden. Ob Propen unter Reaktionsbedingungen jedoch auch auf den Au-Nanopartikeln selbst adsorbiert wird, war lange unklar. Bis vor kurzem existierten lediglich TPD-Untersuchungen,<sup>[86,87]</sup> die darauf hinwiesen, dass Propen schwach über  $\pi$ -Bindung an Au adsorbiert. Ob diese Ergebnisse auf die Reaktionsbedingungen übertragbar sind, ist jedoch fraglich, da diese Untersuchungen im UHV ab Temperaturen von 120 K stattfanden und Ajo et al. schon bei 150 K Propendesorption detektierten.<sup>[86]</sup> Kürzlich konnten jedoch Nijhuis et al. die Propenadsorption auch über in-situ XANES-Spektren nachweisen und die Adsorption von Propen über  $\pi$ -Bindung an Au unter Reaktionsbedingungen bestätigen.<sup>[88]</sup>

#### **2.4.7 Metallpromotoren für die goldkatalysierte Propenepoxidierung**

Generell können in der heterogenen Katalyse sowohl die Eigenschaften des Trägers als auch die Eigenschaften der Metallnanopartikel durch den Einsatz von Zusatzstoffen modifiziert werden.<sup>[89]</sup> Wird dabei eine Verbesserung der Katalysatoreigenschaften wie z.B. der



Produktselektivität, der Aktivität oder der Katalysatorlaufzeit erzielt, spricht man von Promotoren, verschlechtern sich die Eigenschaften spricht man von Katalysatorgiften. Dabei können sich sowohl die elektronischen als auch die strukturellen Eigenschaften des Katalysators ändern, oder die Zusätze können eine separate Funktion in einem bifunktionalem Mechanismus haben. Die elektronische Struktur bestimmt die chemische Natur sowie die Art und Anzahl der Aktivzentren auf der Katalysatoroberfläche und hat somit einen Einfluss auf die Adsorptionsenergien und die Bindungen von Reaktanden, Intermediaten und Reaktionsprodukten. Gleichzeitig beeinflusst sie die Aktivierungsenergiebarrieren der Elementarschritte, die mit der katalytischen Umsetzung verbunden sind. Ändert sich dagegen die Größe, Form oder kristalline Natur der Metallnanopartikel oder Phasen oder verändert sich die Dispersität der Metallkomponente durch vermehrte oder verminderte Sinterung und Migration oder auch die Porengröße und -verteilung, spricht man von „strukturellen Zusätzen“. So wird beispielsweise in der Wassergasshift-Reaktion  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  zu Magnetit hinzu gegeben und verhindert damit als struktureller Stabilisator das Sintern der Partikel. Handelt es sich beim Zusatz um eine weitere Metallkomponente, können sich außerdem Legierungskatalysatoren bilden, bei denen man aus historischen Gründen elektronische (Ligandeneffekt) und geometrische Effekte (Ensemble-, site-blocking Effekt) voneinander unterscheidet.<sup>[89]</sup>

In der Literatur zur PO-Synthese an Au-Katalysatoren sind vor allem Alkali- und Erdalkalimetalle als Promotoren bekannt. So fanden z.B. Uphade et al. bei physikalischem Mischen von CsCl mit Au/Ti-MCM-41 eine drastische Reduzierung des  $\text{H}_2$ -Verbrauchs.<sup>[90]</sup> Da jedoch in den Standardpräparationsmethoden über Auffällung (engl.: deposition-precipitation; DP) mit NaOH bzw.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  gefällt wird, muss generell von der Anwesenheit von Natrium in den so präparierten Katalysatoren ausgegangen werden. Von einem positiven Einfluss bei zusätzlicher Promotion mit  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  wurde von Haruta et al. berichtet.<sup>[44,91]</sup> Dort wurde vermutet, dass der höhere Umsatz durch erleichterte Bildung der Wasserstoffperoxidspezies und eine Besetzung der aciden Zentren des Trägers mit  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen erzielt wird. Lu et al. dagegen konnten mit  $\text{NH}_3$ -TPD bei ihren Au/TS-1-Katalysatoren keinen Unterschied in der Anzahl der aciden Zentren bei Promotion mit  $\text{Ba}^{2+}$  nachweisen.<sup>[92]</sup> Dafür konnten sie zeigen, dass der Au-Gehalt durch Zusatz von  $\text{Ba}^{2+}$  stark ansteigt. Dies führen die Autoren darauf zurück, dass der wegen seines PZC von 2-3<sup>[93]</sup> bei einem pH-Wert der Fällung von 7 negativ geladene Träger mit  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen belegt wird, die wiederum die negativ geladenen  $[\text{Au}(\text{OH})_3\text{Cl}]^-$ -Komplexe anziehen. In dem erst kürzlich erschienenen Paper wird nicht nur der Einfluss von Ba, sondern auch der von K, Cs und Mg, Ca und Sr untersucht.

Neben Ba erhielten die Autoren auch für Mg, Ca und Sr eine höhere Aktivität bei gleichzeitig höherem  $H_2$ -Umsatz. Letzteres führten sie wegen des höheren Metallgehaltes auf größere Partikel und damit einhergehend auf einen höheren Anteil hoch koordinierter Flächenatome zurück, die zu  $H_2O_2$ -Zersetzung führen sollen. Die Cofällung mit einwertigen Kationen K oder Cs brachte keinen gesteigerten Au-Gehalt, die Katalysatoren zeigten dafür jedoch trotzdem eine leicht gesteigerte Aktivität. Lu et al. vermuten, dass dies eventuell auf eine höhere Au-Dispersität zurückzuführen ist.

In einem Patent zur Flüssigphasenepoxidierung der Firma Arco Chemical Technology wird über eine Verbesserung der PO-Ausbeute eines Pd/TS-1-Katalysators durch Promotion mit Au berichtet,<sup>[94]</sup> und für die Direktsynthese von  $H_2O_2$  in der Flüssigphase fanden Edwards et al. für Au-Pd-Katalysatoren ein Vielfaches der Aktivität reiner Au-Katalysatoren.<sup>[95]</sup> Einschränkung stellen Hutchings et al. in ihren Untersuchungen zur  $H_2$ -Oxidation an Au-Pd/ $Al_2O_3$ -Katalysatoren fest, dass eine signifikante Steigerung der  $H_2O_2$ -Ausbeute nur erzielt wird, wenn der Anteil an Pd klein ist und maximal 20 % des Au-Gehalts entspricht.<sup>[96]</sup>

Im Unterschied zur Flüssigphasenepoxidierung wurden bei Dotierung von Au-Katalysatoren mit Pd in der Gasphasenreaktion bisher noch keine synergistischen Effekte festgestellt. In einer Studie von Zwijnenburg et al. wurden bimetallische Pd-Au und Pt-Au-Katalysatoren auf einem  $TiO_2/SiO_2$ -Träger über Cofällung bei einem molaren Verhältnis von Pd bzw. Pt zu Au = 5/95 präpariert.<sup>[97]</sup> Im nachfolgenden katalytischen Versuch führte Pt im Vergleich zu Pd als Zweitmetall erst oberhalb von 100 °C zu einer Hydrierung zu Propan. Unterhalb dieser Temperatur führte die Promotion mit Pt zu einer verbesserten Wasserstoff- und Sauerstoffeffektivität.

Die Zugabe von Cu erhöhte die Performance von Au/ $TiO_2$ -Katalysatoren in einem kürzlich von Chimentão veröffentlichten Paper.<sup>[98]</sup> Bei den Katalysatoren, die über Imprägnierung mit chloridhaltigen Vorläuferverbindungen präpariert wurden, erhöhte sich die Dispersität und gleichzeitig die PO-Selektivität und Aktivität in der Gasphasenpropenepoxidierung mit  $N_2O$ . Das beste katalytische Verhalten wurde dabei für ein Cu/Au-Verhältnis von 3/1 erhalten.

Bimetallische Ag-Au/ $\alpha-Al_2O_3$ -Katalysatoren wurden schon 1982 von Geenen et al. in der Gasphasenepoxidierung mit einem Propen/ $O_2/N_2$ -Gemisch von 23,4/7,8/68,8 getestet.<sup>[99]</sup> Dabei entstand auf den goldreichen Ag-Au-Legierungspartikeln hauptsächlich Acrolein, während jedoch kein PO gebildet wurde. Wang et al. setzten einen Au-Ag/MCM Legierungskatalysator für die Tieftemperatur-CO-Oxidation ein.<sup>[100,101]</sup> Die Partikelgröße der über das Sol-Gel-Verfahren erhaltenen Legierungspartikel nahm dabei mit steigendem Ag-Anteil zu und war größer als die monometallischen Au-Partikel. Große Partikel mit einem

mittlerem Durchmesser von 30 nm zeigten dabei außergewöhnlich hohe Aktivität für die Tieftemperatur-CO-Synthese. Wang et al. schlugen einen Mechanismus für die CO-Oxidation vor, nach dem die Adsorption und Aktivierung von O<sub>2</sub> an Ag stattfindet und gleichzeitig CO auf den Au-Aktivzentren adsorbiert wird. Für die Reaktion müssten folglich Au und Ag benachbart vorliegen.

Neben den bereits erwähnten Metallsystemen wird in Patenten eine Reihe weiterer Metallkombinationen, teilweise ohne Angabe katalytischer Reaktionsdaten, geschützt, deren Einsatz in der Literatur noch nicht beschrieben wurde. So wird beispielsweise die Verwendung eines oder einer Mischung aus mehreren Metallen aus der Reihe Co, Ru, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag und Au<sup>[102]</sup> geschützt. Positive Einflüsse wurden auch für die Dotierung von Au/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren mit Pt, Sn oder Rh erzielt: bei relativ hohen PO-Ausbeuten konnte die H<sub>2</sub>O-Bildung gesenkt werden, während die Bildungsgeschwindigkeit von Propan nur moderat anstieg.<sup>[103]</sup> Aus diesen wenigen Literaturbeispielen von Promotoreinflüssen in der PO-Synthese an Gold allgemein gültige Rückschlüsse auf elektronische oder geometrische Effekte zu ziehen ist schwierig, da je nach Präparationsmethode, chemischer Zusammensetzung und Struktur der Ausgangskatalysatoren auch die Wirkungsweise von Promotoren und Giften unterschiedlich ist. Ausserdem wird in vielen Literaturstellen zwar von Promotoreinflüssen berichtet, aber die angewendeten Charakterisierungsmethoden reichen nicht aus, um die Art des Einflusses eindeutig zu klären.

## 2.5 Präparation aktiver Au-Katalysatoren

Die Präparation aktiver, hoch selektiver Au-Katalysatoren, die gleichzeitig eine hohe Katalysatorstabilität aufweisen, stellt nach wie vor eine Herausforderung dar. Dies ist mit Sicherheit eine Konsequenz der Tatsache, dass Au nur unter ganz bestimmten Umständen aktiv ist, wie dies schon in den vorausgegangenen Kapiteln deutlich und von Lopez et al.<sup>[50]</sup> am Beispiel der CO-Oxidation zusammengefasst wurde. Von der großen Anzahl gängiger Präparationsmethoden für heterogene Katalysatoren sind folglich nur einige wenige für die Präparation von Au-Katalysatoren geeignet. So führt die wegen ihrer einfachen Handhabung beispielsweise für die Platingruppe bevorzugte Methode der Imprägnierung zu Au-Katalysatoren mit großen (>10nm), sphärischen Au-Partikeln, die lediglich zur Totaloxidation führen.<sup>[8]</sup>

Überwiegend gute Ergebnisse wurden dagegen über Cofällung (Coprecipitation: CP) und Auffällung (Deposition-Precipitation: DP) erzielt. Die Methode der Auffällung hat den Vorteil, dass in der Regel der gesamte Anteil der Aktivkomponente auf der OF des Trägers

zugänglich ist. Die über DP präparierten Katalysatoren erzielten PO-Selektivitäten >90% und weisen kleine, hemisphärische Au-Partikel auf, die über die flache Seite stark an den TiO<sub>2</sub>-Träger gebunden sind und eine große Au/TiO<sub>2</sub>-Grenzfläche aufweisen.<sup>[8]</sup> Prinzipiell wird dabei eine in Lösung befindliche Au-Vorläuferverbindung in der Trägersuspension durch gezielte Änderung eines Parameters, der die Löslichkeit der Au-Komponente erniedrigt, auf den Träger ausgefällt. Als Vorläuferverbindung wird bevorzugt Tetrachlorogoldsäure (HAuCl<sub>4</sub>) eingesetzt. Diese wird durch Erhöhung des pH-Wertes als Au(OH)<sub>3</sub> auf den Träger ausgefällt. Dabei müssen hohe lokale Konzentrationen des Fällungsreagenz vermieden werden, damit die Goldvorläuferverbindung nicht in der Lösung, sondern lediglich auf der Oberfläche des Trägers ausfällt, der hier als Keimbildner dient.

Obwohl dies nur selten in Publikationen erwähnt wird, ist allgemein bekannt, dass die Reproduzierbarkeit der Synthese hoch aktiver Au-Katalysatoren zu wünschen übrig lässt.<sup>[104]</sup>

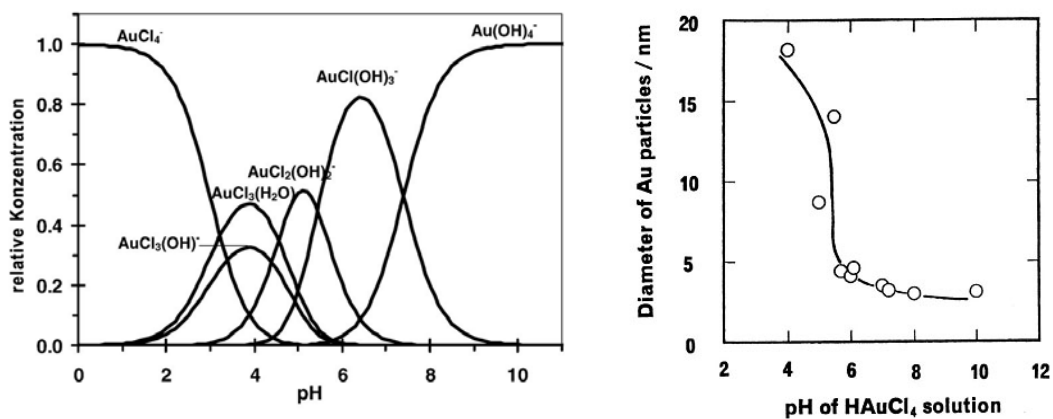
Beim Vergleich verschiedener Publikationen stellt man fest, dass sich die einzelnen Syntheseparameter für die DP-Methode in ihren Details zum Teil stark voneinander unterscheiden und dass nur wenige systematische Studien zu diesem Thema existieren. Verkompliziert wird dies dadurch, dass viele dieser Studien zur Präparation von Au-Katalysatoren die CO-Oxidation als Testreaktion nutzen, für die zwar sicherlich zum Teil ähnliche Anforderungen gelten, die jedoch nicht selektivitätsbehaftet ist und sich mechanistisch von der Propylenepoxidierung unterscheidet. Außerdem arbeiten verschiedene Arbeitsgruppen mit unterschiedlichen, häufig selbst präparierten titanhaltigen Trägermaterialien, die jeweils eine Anpassung der Syntheseparameter erfordern.

In einer ausführlichen Studie zur Präparation von Au-Katalysatoren stellen Moreau et al.<sup>[105]</sup> fest, dass für eine erfolgreiche Präparation folgende Parameter kontrolliert werden müssen:

- Konzentration der HAuCl<sub>4</sub>-Lösung
- Verhältnis von Volumen und Konzentration zur Trägereinwaage
- Art des TiO<sub>2</sub> (Degussa P25, häufig verwendet)
- Base zur Neutralisierung der HAuCl<sub>4</sub>-Lösung
- Temperatur bei Zugabe der Base
- pH-Wert während TiO<sub>2</sub>-Zugabe und während Fällung
- Dauer und Temperatur der Fällung
- Methode von Filtration, Waschen, Trocknen
- Kalzinierungsbedingungen
- scheinbare Lichtempfindlichkeit der Katalysatorvorläuferverbindung

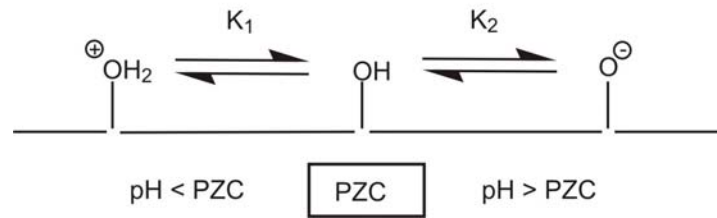
Macht man sich klar, dass hinter diesen Punkten zum Teil eine ganze Reihe weiterer Parameter stehen, wird deutlich, wie viele Variationsmöglichkeiten es gibt und dass für eine reproduzierbare Synthese alle einzelnen Parameter penibel festgehalten werden müssen. So ist beim Waschen beispielsweise die Lösungsmittelmenge, die Anzahl der Waschdurchgänge und die Art und Dauer der Vermischung von Bedeutung.

Laut Moreau<sup>[105]</sup> ist einer der kritischsten Faktoren der pH-Wert am Ende der Fällung kurz vor der Filtration. Dem zugrunde liegt die Tatsache, dass sich die Art der Au-Spezies mit dem pH-Wert ändert, da die Hydrolyse der Tetrachlorogoldsäure mit zunehmenden pH-Wert fortschreitet (Abbildung 16, links). Während bei einem pH-Wert von 5  $\text{AuCl}_3(\text{H}_2\text{O})$  die vorherrschende Spezies in Lösung darstellt, liegt ab einem pH-Wert von 8 der Großteil der Vorläuferverbindung chloridfrei vor. Wie Haruta et al. im Falle der Auffällung von Gold auf  $\text{TiO}_2$  feststellten, resultiert dabei je nach gewähltem pH-Wert und zugehöriger Goldspezies ein anderer Goldpartikeldurchmesser.<sup>[106]</sup> (Abbildung 16, rechts)



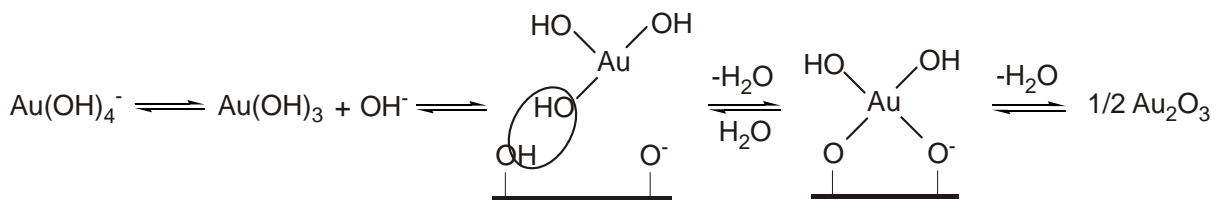
**Abbildung 16:** links: Abhängigkeit der Hydrolyse der Tetrachlorogoldsäure mit steigendem pH-Wert.<sup>[105]</sup> rechts: mittlerer Goldpartikeldurchmesser als Funktion des pH-Wertes der  $\text{HAuCl}_4$ -Lösung während der Auffällung für einen  $\text{Au/TiO}_2$ -Katalysator.<sup>[106]</sup>

Der pH-Wert hat nicht nur einen Einfluss darauf, welche Au-Spezies auf dem Träger abgeschieden wird und welcher Partikeldurchmesser resultiert, sondern bestimmt auch, wie viel des in Lösung vorhandenen Goldes auf dem Träger abgeschieden wird. Dies ist jedoch nicht allein vom pH-Wert, sondern auch vom PZC des Trägermaterials abhängig. Ist der pH-Wert kleiner als der PZC des Trägers, führt dies zu einer Protonierung und damit zu einer positiven Aufladung der Oberfläche, wodurch die Adsorption anionischer Spezies durch elektrostatische Anziehung ermöglicht wird. Dagegen werden bei einem pH-Wert größer als der PZC die Oberflächenhydroxylgruppen deprotoniert und die Trägeroberfläche lädt sich negativ auf (Abbildung 17).



**Abbildung 17:** (De-) Protonierungsgleichgewichte an Hydroxylgruppen tragenden Oberflächen.<sup>[107]</sup>

In diesem Fall scheidet die elektrostatische Anziehung zwischen der negativ geladenen Au-Spezies und dem Träger als Adsorptionsmechanismus aus. Moreau et al. schlagen deshalb vor, dass eine neutrale  $\text{Au}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Spezies mit dem Anion im Gleichgewicht steht und mit der Oberfläche wechselwirkt (Abbildung 18).<sup>[105]</sup> Mit zunehmendem pH-Wert verschiebt sich demnach das Gleichgewicht zunehmend auf die linke Seite, und es wird verständlich, weshalb bei größerem pH-Wert der Lösung die Menge an adsorbierten Au abnimmt.



**Abbildung 18:** Adsorption von  $\text{Au}(\text{OH})_3$  auf einer negativ geladenen  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche und die mögliche nachfolgende Reaktion.<sup>[105]</sup>

Während für das häufig verwendete  $\text{TiO}_2$  (P25, Degussa) mit einem PZC von 6.2<sup>[108]</sup> sich auch bei hohen pH-Werten von 9-10 noch eine messbare Menge an Au abscheidet, ist  $\text{SiO}_2$  (Aerosil 200, Degussa) mit einem PZC von 3.5<sup>[109]</sup> für die Auffällung von  $\text{Au}(\text{OH})_3$  ungeeignet.<sup>[104]</sup> Die Au-Aufnahmefähigkeit von Mischoxidträgern wie  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  liegt mit Sicherheit zwischen diesen beiden Beispielen und wird von dem Titangehalt beeinflusst.

Bei Betrachtung dieses Zusammenhangs wird deutlich, weshalb Versuche mit Trägern unterschiedlichen  $\text{TiO}_2$ -Gehalts selbst bei Verwendung derselben Vorschrift zwangsläufig zu unterschiedlichen Ergebnissen führen müssen. Trotzdem lassen sich Publikationen finden, in denen ein und dieselbe Vorschrift für den Vergleich verschiedener Trägermaterialien verwendet wird,<sup>[8]</sup> und es existieren auch einige Angaben, die im Widerspruch zu den Ausführungen Moreaus stehen. So schreibt beispielsweise Delgass, dass die Au-Beladung mit steigendem pH-Wert zunimmt.<sup>[110]</sup>

Nicht einig ist man sich bisher, inwieweit die Präparation in der Dunkelheit durchgeführt werden sollte. Zanella und Louis empfehlen dies, um die Photoreduktion des  $\text{Au}^{\text{III}}$ -Präkursoren zu verhindern.<sup>[111]</sup> Moreau und Bond konnten dagegen nicht feststellen, dass die Präparation in Dunkelheit zu aktiveren Katalysatoren in der CO-Oxidation führt.<sup>[112]</sup>

Für die Fällung werden unterschiedlichste Fällungsreagenzien verwendet. Bei einem Vergleich von Alkalihydroxiden als Fällungsreagenzien hat sich in einer Studie Haruta NaOH als am besten für die Fällung geeignet herausgestellt.<sup>[113]</sup> Wolf und Schüth<sup>[104]</sup> konnten keinen Unterschied in der katalytischen Aktivität und Reproduzierbarkeit bei Vergleich der Fällungsreagenzien NaOH,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{NH}_3$  feststellen. In derselben Studie konnte auch kein Einfluss der Fällungszeit (2-12h) auf den Au-Gehalt, die Aktivität oder Reproduzierbarkeit festgestellt werden.

Die Literaturangaben zum Waschen der Katalysatoren sind häufig unpräzise und selbst beim Vergleich von Vorschriften aus denselben Arbeitsgruppen in sich inkonsistent. Zum einen wird angeführt, dass sorgfältiges Waschen notwendig sei, um das Chlorid des Prekursors vollständig zu entfernen.<sup>[104]</sup> Bei Fällung von Au auf Titansilikaliten wurde dagegen eine abnehmende Aktivität mit zunehmendem Waschen festgestellt und dies auf ein Auswaschen von  $\text{Na}^+$  und  $\text{Au}^4$  wegen der im Vergleich zu  $\text{Au}/\text{TiO}_2$  schwächeren Au/Träger-Wechselwirkung zurückgeführt.<sup>[52]</sup> Gleichzeitig hat dieselbe Arbeitsgruppe an Gold auf mesoporösen Titansilikaliten festgestellt, dass die Katalysatoren ohne Waschen zwar aktiver und selektiver, aber gleichzeitig weniger stabil sind.<sup>[114]</sup>

Schließlich muss man sich als Experimentator bewusst sein, dass Lagerung und Vorbehandlung von Au-Katalysatoren einen großen Einfluss auf die katalytische Aktivität haben. Zanella und Louis beobachteten, dass Au-Partikel in kalzinierten Proben bei Lagerung in Licht und an der Luft innerhalb weniger Wochen von 2 auf 5 nm wachsen.<sup>[111]</sup> Sie kommen in ihrer Studie zu dem Schluss, dass weder reduzierte noch unreduzierte geträgerte Au/Oxid-Katalysatoren unter Umgebungsluft stabil sind; unreduziertes Au wird reduziert, und metallische Au-Partikel sintern. Laut dieser Studie werden diese Prozesse sowohl durch Licht als auch durch Wasser in der Umgebungsluft induziert. Daraus folgend empfehlen sie eine Lagerung getrockneter Proben in einem abgedunkelten Exsikkator und deren Reduktion kurz vor ihrem Einsatz. Die Feststellung, dass die Lagerung von Au-Katalysatoren kritisch ist, deckt sich mit anderen Studien. Haruta empfiehlt beispielsweise die Lagerung der getrockneten Proben im Gefrierschrank bei Temperaturen  $<0\text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>[115]</sup> Behm et al. stellen fest,

---

<sup>4</sup> Anmerkung der Autorin: gemeint ist  $\text{Au}(\text{OH})_3$

dass bei Lagerung der reduzierten Proben im Kühlschrank bei 7 °C in Dunkelheit unter Luft die Alterung begrenzt wird.<sup>[116]</sup>

Im Anschluss an die Präparation liegt Au meist als Au<sup>III</sup> vor und wird erst durch thermische Behandlung in metallische Au-Partikel überführt. In etlichen Studien wird dies durch einen Kalzinierungsschritt vor der eigentlichen Reaktion erreicht. Der Nutzen dieser Vorbehandlung ist jedoch umstritten. So stellten Behm et al. fest, dass eine Kalzinierung in Luft bei hohen Temperaturen (400 °C) nicht zur Stabilisierung der Au-Partikel führt.<sup>[116]</sup> Stattdessen nimmt die Partikelgröße mit steigender Kalzinierungstemperatur zu. Auch Akita et al. zeigten schon 2001, dass Au-Partikel bei Kalzinierung unter Luft wachsen und in die Zwischenräume der TiO<sub>2</sub>-Partikel wandern.<sup>[115]</sup> Oberhalb 300 °C beobachteten sie dabei eine rapide Wachstumsgeschwindigkeit. Trotzdem wurden in Folgestudien derselben Arbeitsgruppe auf mesoporösen Titansilikaliten geträgerte Au-Katalysatoren mit der Begründung kalziniert, diese seien stabiler und bei hohen Temperaturen aktiver als unkalzinierte.<sup>[114]</sup> Zanella und Louis kommen in ihrer Studie zu dem Schluss, dass die Bedingungen, unter welchen Au vollständig reduziert wird (150-200°C), bedeutend für die Partikelgröße sind.<sup>[111]</sup> Demnach nimmt die durchschnittliche Partikelgröße ab und die Größenverteilung wird schmaler, wenn entweder der Gasdurchfluss zunimmt oder das Probengewicht abnimmt, was jeweils zu einem besseren Abtransport von H<sub>2</sub>O führt. Laut ihrer Studie führt außerdem die thermische Behandlung unter H<sub>2</sub> und Ar statt Luft zu kleineren Partikeln. Gute Erfolge erzielten Delgass et al., in dem sie auf eine Kalzinierung ihrer Au/TS-1-Katalysatoren verzichteten und den Katalysator stattdessen in-situ durch langsames Aufheizen im Eduktgasgemisch aktivierten.<sup>[38]</sup>

Neben den bisher erwähnten Zusammenhängen werden noch einige andere mögliche Einflussfaktoren wie z.B. die Reihenfolge der Zugabe der Reaktanden, die Fällungstemperatur, der Einfluss der Goldsäurekonzentration und der angestrebten Beladung diskutiert. Zusammenfassend kann man feststellen, dass die Präparation von Au-Katalysatoren alles andere als trivial ist und einiges an Erfahrung erfordert.



### 3 Aufgabenstellung

Zurzeit wird mit großem Forschungseinsatz an alternativen Prozessen zur direkten Gasphasenepoxidierung mit Hilfe von Sauerstoff geforscht. Für die Industrie ist dies von enormer Bedeutung, da man sich hiervon verspricht, die etablierten umwelttechnisch nachteiligen Prozesse wie das Chlorhydrinverfahren und das Hydroperoxidverfahren abzulösen.<sup>[117]</sup> Eine seit Kurzem industriell angewandte Alternative ist das Wasserstoffperoxidverfahren, bei dem zwar lediglich  $\text{H}_2\text{O}$  als Nebenprodukt entsteht,<sup>[6]</sup> das aber gleichzeitig den Einsatz von teurem Wasserstoffperoxid voraussetzt. Dieser wird über Anthrachinonhydrierung gewonnen, so dass insgesamt ein mehrstufiger Prozess in der Flüssigphase resultiert,<sup>[7]</sup> der eine entsprechende energieaufwendige Aufreinigung nach sich zieht. Weitaus günstiger wäre dagegen eine direkte Gasphasenepoxidierung von Propen. In der direkten Gasphasenreaktion mit Sauerstoff oder Luft erreichen die PO-Selektivitäten jedoch meist weniger als 30 %, weshalb sie nicht lohnenswert sind.<sup>[3]</sup> Haruta et al. berichteten als erste über die Möglichkeit der hochselektiven Gasphasenepoxidierung von Propen zu PO mit Hilfe von  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  an Goldkatalysatoren auf titanhaltigen Trägern.<sup>[8]</sup> Trotz großer Forschungsaktivitäten verhinderten bisher allerdings geringe Umsätze, geringe Wasserstoffeffektivitäten und kurze Katalysatorlaufzeiten eine kommerzielle Anwendung.

Im Rahmen dieser Dissertation wurde das Augenmerk auf drei thematische Schwerpunkte der goldkatalysierten PO-Synthese gelegt. Dabei handelte es sich um die reproduzierbare Synthese von Goldkatalysatoren, den Einsatz von Zweitmetallen als Promotoren sowie, daraus abgeleitet, die Untersuchung des Promotoreinflusses von Cobalt. Eine der Grundvoraussetzungen für das weitere Gelingen war der Aufbau eines Katalysatorteststandes zum Austesten der präparierten Katalysatoren im Vorfeld der Experimente, wobei sichergestellt werden sollte, dass neben der Trennung von Permanentgasen und entstehenden Oxygenaten auch die Trennung von Propen und Propan gewährleistet ist.

Es ist allgemein bekannt, dass die Reproduzierbarkeit der Synthese hoch aktiver Goldkatalysatoren zu wünschen übrig lässt.<sup>[104]</sup> Dies stellt vor allem im Hinblick auf eine Anwendung im großtechnischen Maßstab ein sehr großes Problem dar, erschwert aber auch wissenschaftliche Untersuchungen. In der Literatur sorgen zudem eine große Anzahl unterschiedlicher Synthesevorschriften und widersprüchliche Angaben zum Einfluss einzelner Parameter, wie zuvor gezeigt, für Verwirrung.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten daher präparative Einflussfaktoren ausgewählt und sorgsam in reproduzierbare Katalysatorherstellverfahren umgesetzt werden. Neben anfänglichen Versuchen zur Präparation von Au/TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren lag das Hauptaugenmerk dabei auf der Herstellung von Au/TS-1-Katalysatoren, die im Allgemeinen eine höhere Katalysatorlaufzeit aufweisen.

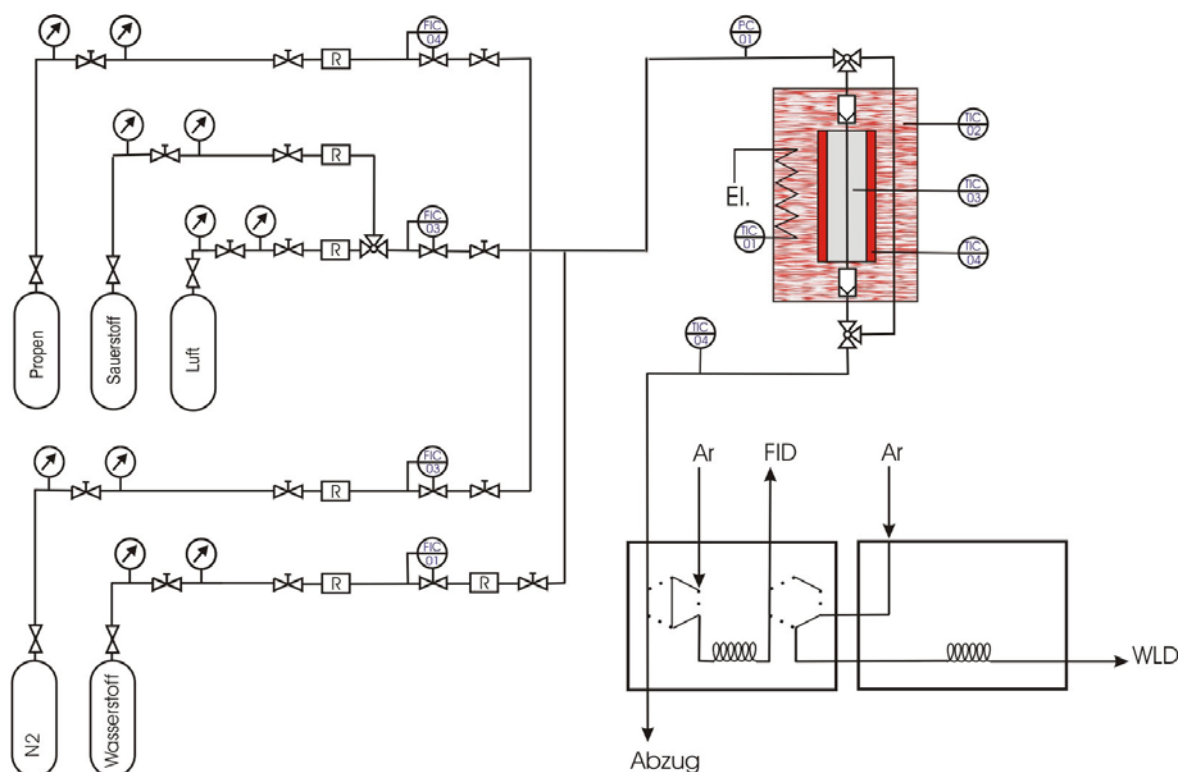
Eine Möglichkeit, die Eigenschaften eines gegebenen Katalysators zu modifizieren, besteht im Einsatz von Zusatzstoffen.<sup>[89]</sup> So wurde beispielsweise im Falle der PO-Synthese eine drastische Reduzierung des H<sub>2</sub>-Verbrauches bei physikalischem Mischen des Au/Ti-MCM-Katalysators mit CsCl festgestellt.<sup>[90]</sup> Das Ziel der Zugabe von sogenannten Promotoren ist generell eine Verbesserung der Katalysatoreigenschaften wie z.B. der Produktselektivität, der Aktivität oder der Katalysatorlaufzeit (vgl. Kapitel 2.4.7). Insgesamt existieren bisher jedoch nur einige wenige wissenschaftliche Arbeiten zur Promotion von Au-Katalysatoren in der Gasphasen-PO-Synthese, und diese beschäftigen sich hauptsächlich mit der Zugabe von Alkali- und Erdalkalimetallen.<sup>[44,90,91,118]</sup> Es stellte sich daher die Frage, inwiefern auch andere Metalle als Promotoren für diese Reaktion in Frage kommen. Für die Auswahl der Zweitmetalle sollten dabei die Angaben aus Patenten mit einbezogen werden. Neben der Auswahl der Metalle und Vorläuferverbindungen war auch hier eine Optimierung der Synthesestrategie notwendig.

Als eines der Ergebnisse dieser Bemühungen wurde eine Erhöhung der Katalysatoraktivität bei Temperaturen unter 150 °C nach Dotierung mit Cobalt gefunden. Ausgehend von diesem Ergebnis stellte sich die Frage nach der Art des Promotoreinflusses. Dieser Frage sollte mit Hilfe physikalisch-chemischer Charakterisierungsmethoden wie der optischen Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES), der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), der Photoelektronenspektroskopie (XPS), der Röntgenbeugung (XRD), der Mikrokolorimetrie und der in-situ durchgeführten diffusen Reflektions-Infrarot-Fourier-Transformationsspektroskopie (in-situ-DRIFTS) nachgegangen werden.

## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 Aufbau des Katalysatorteststandes

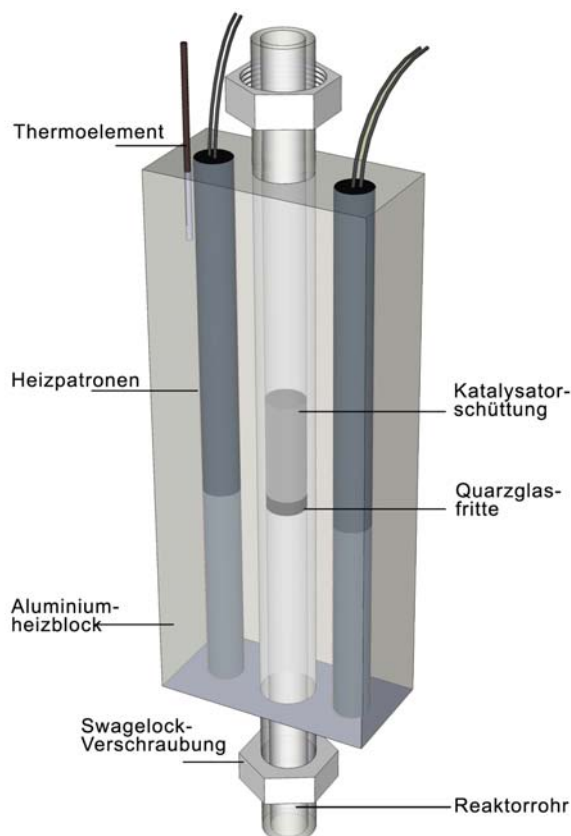
Um Katalysatoren für die Epoxidierung von Propylen mittels  $\text{H}_2/\text{O}_2$ -Gemischen ausprüf zu können, musste zunächst ein Katalysatorteststand aufgebaut werden. Dieser wird im Fließbild (Abbildung 19) dargestellt und bestand im Wesentlichen aus der Gasversorgung, dem eigentlichen Reaktor samt Ofenraum und der online-Produktanalytik mittels zweier Gaschromatographen. Die Dosierung der Gase wurde über Mass Flow Controller (MFC) geregelt. Aus Sicherheitsgründen wurde vor den MFC's jeweils ein Rückschlagventil eingebaut.



**Abbildung 19:** Fließschema der aufgebauten PO-Apparatur bestehend aus der Gasversorgung, dem eigentlichen Reaktor und 2 Gaschromatographen zur Online-Analyse der Produkte.

Der Rohrreaktor bestand aus einem Edelstahlrohr, das über die Hälfte der Länge aufgeböhrt wurde, um so eine Quarzglasfritte zu halten, auf der anschließend die Katalysatorschüttung Platz fand (Abbildung 20). Über einen Aluminiumheizblock mit zwei integrierten Heizpatronen war es möglich, den Reaktor innerhalb kurzer Zeit auf  $200\text{ }^\circ\text{C}$  aufzuheizen.

Angeschlossen und abgedichtet wurde das Rohr über zwei Swagelok-Verschraubungen mit Teflondichtringen. Die Temperatur wurde über ein Thermoelement im Heizblock geregelt. Außerdem wurde die Temperatur in der Schüttung über ein zusätzliches Thermoelement gemessen und aufgezeichnet.



**Abbildung 20:** Rohrreaktor zur Katalysator- und Temperaturmessung.

Dieser Reaktor wurde wiederum in einem größeren Ofenraum platziert, der je nach Reaktionsbedingungen auf 60-100 °C beheizt wurde. Die Produktgasleitung vom Reaktor zur GC-Analytik wurde über Heizbänder auf 60 °C beheizt, um bei Raumtemperatur flüssige Produkte in der Gasphase zu halten. Jeweils vor und hinter dem Reaktor wurde eine Partikelfalle mit einem Porendurchmesser von 15 µm eingebaut. Über einen Drucksensor wurde der sich vor der Schüttung aufbauende Druck gemessen und permanent aufgezeichnet.

Sowohl die Gaschromatographen als auch der Integrator und die Ventile wurden automatisch vom Rechner aus über „Visual Basic“ (VB) und eine RS232 Schnittstelle gesteuert. Auch die Volumenströme der MFC's konnten am Rechner über eine Benutzeroberfläche (Anhang, Kapitel 8.1, Abbildung 68) eingegeben werden. Die Daten des Drucksensors sowie der verschiedenen Thermoelemente und MFC's wurden automatisch an den Rechner weitergegeben und im Reaktionsverlauf gespeichert (Anhang, Kapitel 8.1, Abbildung 69).

Über „Basic“ wurde der Integrator so programmiert, dass im Anschluss an die Analyse die Ergebnisse der Integration an den Rechner übermittelt wurden. Die Auswertung der Daten erfolgte anschließend halbautomatisiert in Excel™ mithilfe von „Visual Basic Application“ (VBA).

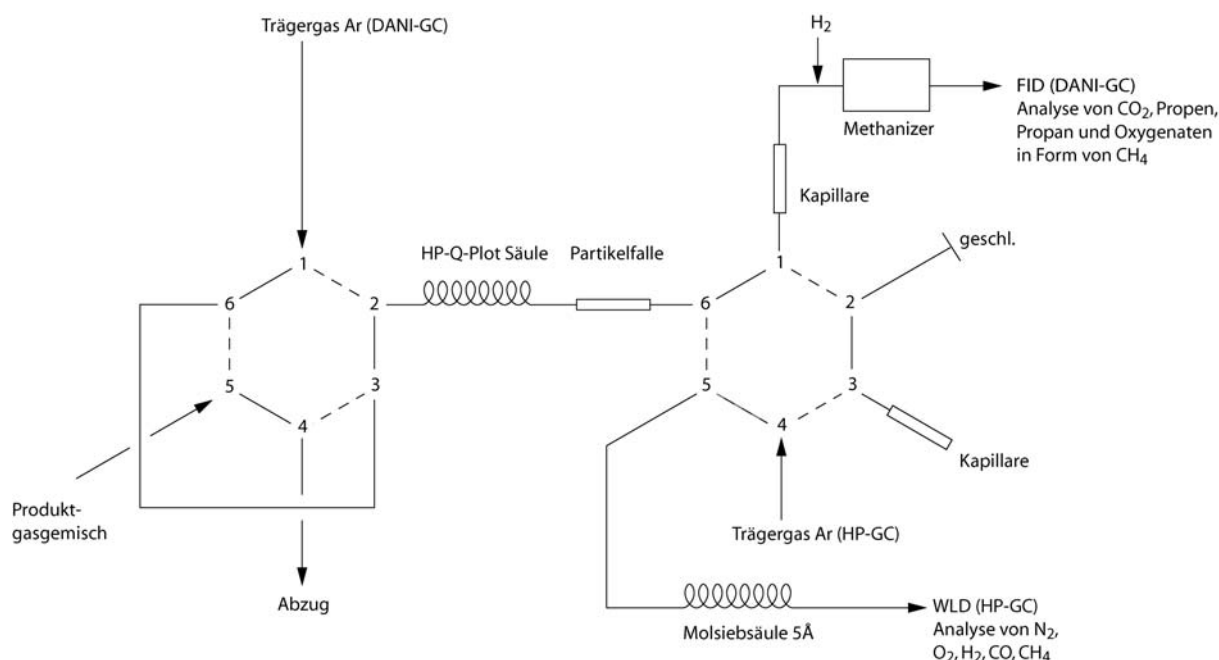
#### 4.1.1 Aufbau der online-Analytik

Die Herausforderung bei der online-Analytik der PO-Synthese an Goldkatalysatoren stellen zum einen die von Literatur aus zu erwartenden kleinen Umsätze von gewöhnlich  $\approx 1\%$  und zum anderen die chemische Ähnlichkeit der zu erwartenden Produkte dar. Getrennt und quantifiziert werden sollten die Edukte  $H_2$ ,  $O_2$ , und Propen sowie das Inertgas  $N_2$ . Als mögliche Produkte wurden Kohlenwasserstoffe wie Methan, Propan sowie  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  und die in Tabelle 3 aufgelisteten Oxygenate in Betracht gezogen. Die möglicherweise in geringen Mengen entstehenden Säuren sollten nicht standardmäßig detektiert und quantifiziert werden.

**Tabelle 3:** Physikalische Eigenschaften der erwarteten Oxygenate.

Verbindung	M [g/mol]	Dichte (20°C) [g/ml]	Dampfdruck (20°C) [hPa]	T <sub>Siede</sub> [°C]
Aceton	58,08	0,79	233	52,2
Ethanol	46,07	0,79	59	78,3
Propanal	58,08	0,81	343	47-48
Acetaldehyd	44,05	0,78	1006	20,4
Propionsäure	74,08	0,99	5	141
Propylenoxid	58,08	0,83	585	34,3
Acrolein	56,06	0,84	286	53
1-Propanol	60,10	0,80	19	96,5-98,0
2-Propanol	60,10	0,77	43	82,4

Verwirklicht wurde die Trennung über zwei Gaschromatographen, die in Reihe geschaltet wurden. In dem ersten Gaschromatographen (DANI, 86.10) wurden die Kohlenwasserstoffe und  $CO_2$  über eine HP-Q-Plot Säule (30 m, ID 0,53 mm, 40  $\mu m$  Film) getrennt, per Methanizer zu  $CH_4$  umgesetzt und als solches über einen FID detektiert. Gleichzeitig wurden die zuerst als ein Peak von der HP-Q-Plot Säule eluierenden Permanentgase  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$  und  $CO$  abgetrennt und über ein 6-Wege-Ventil sowie eine Edelstahlkapillare (1/32“, ID 0,508 mm) an den Injektor des zweiten Gaschromatographen (HP 5890, Series II) übergeben. Dort wurden sie auf einer Molsiebsäule 5Å (30 m, ID 0,53 mm, 25  $\mu m$  Film) getrennt und per WLD detektiert (Abbildung 21).



**Abbildung 21:** Lösung des Trennproblems per Gaschromatographie durch Verwendung einer Säulenschaltung mit zwei 6-Wege-Ventilen.

Der Einsatz eines Methanizers wurde notwendig, da CO<sub>2</sub> nicht über einen FID detektierbar ist und bei Analyse über den WLD aufgrund der starken Retention von CO<sub>2</sub> auf der Molsiebsäule 5Å lange Analysezeiten resultiert hätten. Der Methanizer selbst bestand aus einem Rohrreaktor, der auf eine Temperatur von 450 °C beheizt und mit einem 5%Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator<sup>5</sup> befüllt wurde. Für die Reduktion der Analyten wurde dem Analysegas über ein T-Stück, das dem Methanizer vorgeschaltet war, Wasserstoff zudosiert (Abbildung 21). Mit dieser Anordnung war es möglich, sämtliche kohlenstoffhaltigen Produkte zu Methan umzusetzen. Im Gaschromatogramm des FID erschienen dabei die Methanpeaks der unterschiedlichen Eluenten trotzdem nach unterschiedlichen Retentionszeiten, da ihre Methanisierung erst im Anschluss an ihre Auftrennung über die HP-Q-Plot Säule stattfand. Vorteilhaft bei dieser Anordnung war, dass wegen der Abwesenheit von CO und CH<sub>4</sub> in den Reaktionsgasgemischen die gesamte Kohlenstoffbilanz vollständig über die Peakflächen in den Chromatogrammen des FID berechnet werden konnte. Die Vollständigkeit der Methanisierung aller kohlenstoffhaltigen Eluenten wurde über Massenspektrometrie überprüft (vgl. Kapitel 4.1.3) und führte dazu, dass die aufwendige Bestimmung von FID-Kalibrierfaktoren für die einzelnen Substanzen entfallen konnte.

<sup>5</sup> Präparation durch Imprägnierung von  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit der entsprechenden Menge an Ru(NO)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (Hersteller OMG) in wässriger Lösung.

Da die Wärmeleitfähigkeit von He zwischen den Wärmeleitfähigkeiten von H<sub>2</sub> einerseits und den Wärmeleitfähigkeiten von N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> und CO andererseits (vgl. Tabelle 4) liegt, resultierten bei Verwendung von He als Trägergas negative H<sub>2</sub>-Peaks im Chromatogramm des WLD, was sich als schwierig herausstellte. Aus diesem Grund wurde Ar als Trägergas für die Gaschromatographen eingesetzt, da dieses bei Detektortemperaturen von ~200 °C bezüglich aller zu analysierenden Gase (H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO) eine kleinere Wärmeleitfähigkeit besitzt.

**Tabelle 4:** Wärmeleitfähigkeiten der zu analysierenden Produkte und Trägergase.<sup>[19]</sup>

Element/ Verbindung	He	Ar	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
λ bei 200°C [W/(m·K)]	0,205	0,026	0,249	0,03	0,037	0,037	0,039	0,061
λ bei 25°C [W/(m·K)]	0,15	0,018	0,181	0,015	0,023	0,026	0,026	0,034

Die Empfindlichkeit des WLD bezüglich Druckschwankungen des Trägergasflusses erforderte den Einbau von zwei Kapillaren als Strömungswiderstand. Somit konnte der Trägergasvordruck des ersten Gaschromatographen so gewählt werden, dass bei Zusammenschalten der Säulen vor der Molsiebsäule der gleiche Druck wie bei Trägergasversorgung durch den HP-GC erreicht wurde. Gleichzeitig war der Trägergasfluss über die HP-Q-Plot-Säule ausreichend langsam, um die Produkte zu trennen. Der Strömungswiderstand in Stellung 3 des zweiten Ventils wurde nötig, um einen Druckaufbau des Trägergases (HP) während des Zusammenschaltens der Säulen zu vermeiden.

Da sich einzelne Partikel von der dünnen Schicht des feinkörnigen Adsorbens an der Innenwand der HP-Q-Plot-Säule lösen können,<sup>6</sup> wurde zum Schutz des zweiten 6-Wege-Ventils im Anschluss an die HP-Q-Plot-Säule eine Partikelfalle (ID 0,53mm, Länge 2,5 m) eingebaut.

Die Daten der beiden GC-Detektoren (des FID- sowie des WLD-Detektors) wurden an einen 2-Port-Integrator (C-R6A, Shimadzu) weitergeleitet und von diesem verarbeitet. Anschließend wurden die Ergebnisse der Analysen mit den jeweiligen Retentionszeiten und Peakflächen der einzelnen Produkte über eine RS232-Schnittstelle an den Rechner übermittelt.

<sup>6</sup> Angabe und Empfehlung des Säulenherstellers Agilent Technologies

### 4.1.2 Parametereinstellungen für eine erfolgreiche Trennung und Beispielchromatogramm

Beim Testen der GC's in Verbindung mit den Probeschleifenventilen mussten zuerst die passenden Parameter wie beispielsweise die geeigneten Gasdurchflüsse und Säulenofentemperaturen gefunden werden. Bei der Schaltung der Gaschromatographen in Reihe bestand das Problem, dass der HP-GC bei jeder Analyse anfangs mit dem Trägergas der Dani-GC und erst nach dem Schaltvorgang mit dem Trägergas der HP-GC versorgt wurde. Stimmten die Trägergasströme hierbei nicht exakt überein, kam es zu einer Verschiebung der Basislinie im Chromatogramm, da die Intensitäten im WLD von der Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases abhängen. Durch eine geeignete Wahl der Gasflüsse konnte jedoch ein Basislinienshift vermieden werden.

Informationen über das verwendete Zubehör sowie die gewählten Einstellungen der Gasflüsse und das Temperaturprogramm sind in Tabelle 5 und Tabelle 6 zu finden. Weitere Angaben zu Integratoreinstellungen, Injektortemperaturen sowie die Schaltzeiten der Ventile werden im Anhang (Kapitel 8.2) in Tabelle 26 aufgelistet.

**Tabelle 5:** Zubehör für eine erfolgreiche Trennung der Edukte und Produkte über Gaschromatographie.

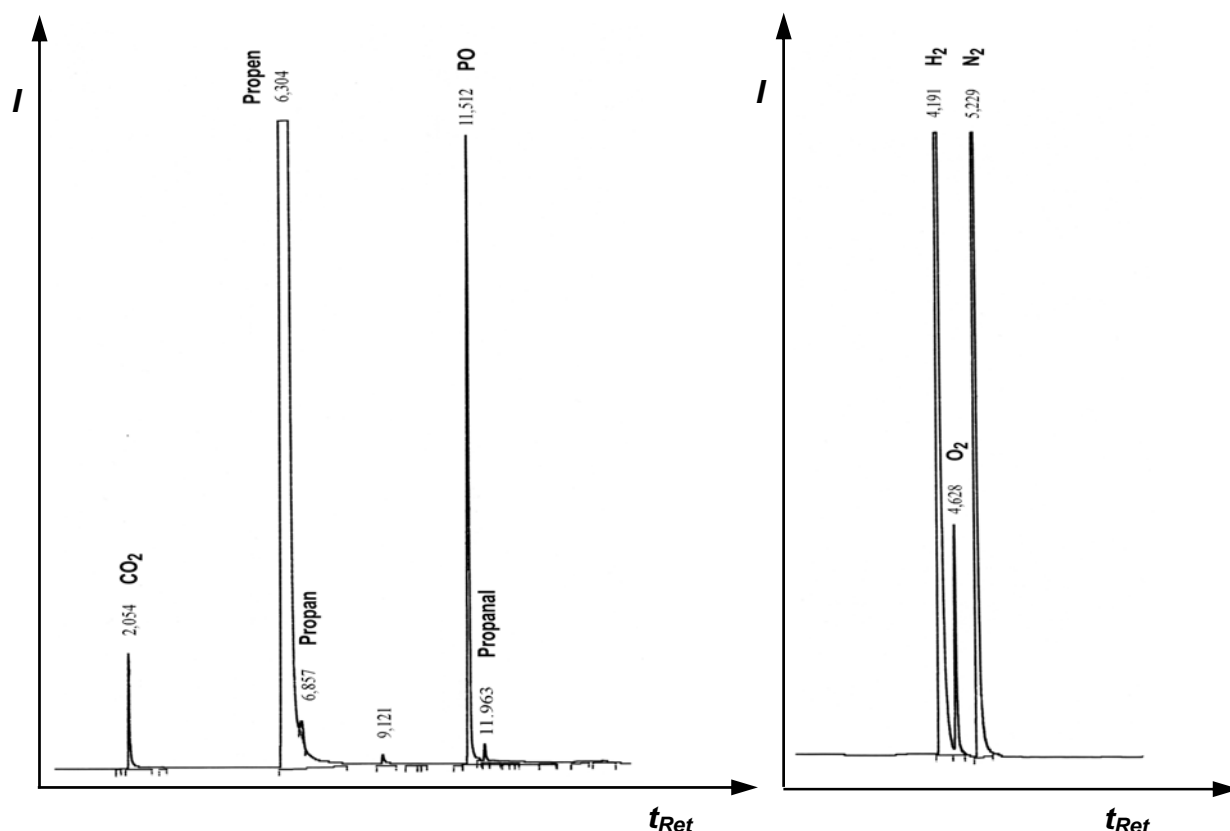
Gaschromatograph	Nr. 1: DANI 86.10	Nr. 2: HP-5890 II
<b>Ausstattung</b>		
Säulenbezeichnung	HP-Q-Plot, Agilent	Plot 5 Å, Agilent
Temperaturbereich	-60 °C bis 270 °C	-60 °C bis 300 °C
Säulenbeschichtung	gebundenes Polystyrol-Divinylbenzol	Molsieb, 5 Å
Säulenabmessungen	30 m, ID 0,53 mm, 40 µm	30 m, ID 0,53 mm, 25 µm
Partikelfalle	Agilent, ID 0,53 mm, 2,5 m	
Kapillare	Polyimidbeschichtete Fused Silica Kapillare, 10m, ID 0,1 mm, 0,32 mm AD	
Verbindung Schaltventil 2- Injektor HP-GC	Edelstahlkapillare, 1/32", ID 0,508 mm	



**Tabelle 6:** Parameter für eine erfolgreiche Trennung der Edukte und Produkte über Gaschromatographie.

<b>Gaschromatograph</b>	<b>Nr. 1: DANI 86.10</b>	<b>Nr. 2: HP-5890 II</b>
<b><i>Einstellung der Drücke und Volumenströme</i></b>		
Column head pressure [bar]		0,275 bar (4PSI)
Vordruck Trägergas Ar [bar]	1,25	
Trägergasfluss [ml/min]	7,7	3,1
Split [ml/min]	11,1	4,8
Purge [ml/min]		0,0
Vordruck Hilfsgas [bar]	0,78	
Hilfsgasfluss Aux [ml/min]	12,1	2,2
Vordruck H <sub>2</sub> [bar]	0,7	
H <sub>2</sub> -Fluss [ml/min]	20,8	
Vordruck Luft [bar]	1,75	
Luft-Fluss [ml/min]	107,7	
Referenzgas [ml/min]		10,3
<b><i>Temperaturprogramm</i></b>		
Starttemperatur [°C]	60	40
Haltezeit 1 [min]	2,3	5,5
Rampe1 [K/min]	10	25
Temperatur 2 [°C]	100	150
Haltezeit 2 [min]	0	1
Rampe 2 [K/min]	25	
Temperatur 3 [°C]	150	
Rampe 3 [K/min]	20	
Temperatur 4 [°C]	200	
Rampe 4 [K/min]	5	
Temperatur 5 [°C]	220	
Gesamtzeit [min]	14,8	10,9

In Abbildung 22 wird ein typisches Chromatogramm der PO-Synthese bei 200 °C für einen 10Au/TS-1-Katalysator mit 80 % Selektivität zu PO und 4,1 % Umsatz gezeigt. Dabei wurden die Integratorparameter so gewählt, dass der Propenpeak zwar vollständig detektiert, aber nicht vollständig abgebildet ist, dafür aber die in geringen Mengen entstehenden Produkte gut sichtbar sind. Im Anhang, Abbildung 70, ist weiterhin je ein Beispielchromatogramm für die Bestimmung der Retentionszeiten der in 4.1.1 aufgeführten Oxygenate und der Permanentgase aufgeführt.



**Abbildung 22:** Beispielchromatogramme, aufgenommen während der PO-Synthese an einem 10Au/TS-1-Katalysator unter N<sub>2</sub>/Propen/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>=23,3/3,3/3,3/3,3 bei T=200 °C, Einwaage: 0,3 g, GHSV= 6600 ml/(h·g<sub>Kat</sub>). Links: Methanpeaks der methanisierten Eluenten der HP-Q-Plot Säule (CO<sub>2</sub>, Propen, Propan, PO, Propanal) über FID, rechts: Analyse der Eluenten der Molsiebsäule 5 Å (H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>) über WLD, nähere Angaben vgl. Kapitel 4.1.1.

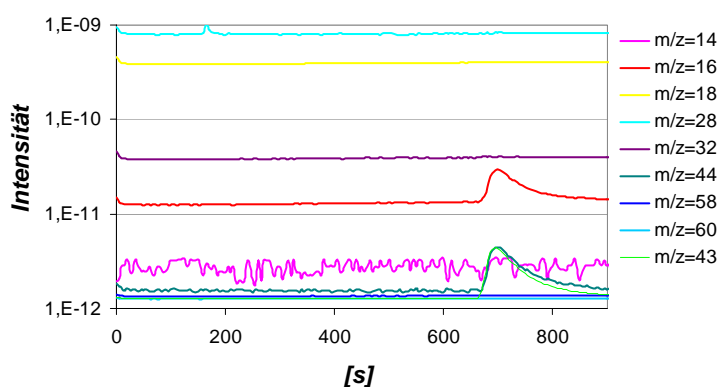
#### 4.1.3 Kalibrierung und quantitative Auswertung

Die MFC's für O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, Propen und N<sub>2</sub> wurden unter Verwendung eines Seifenblasenzählers kalibriert. Anschließend wurden die ermittelten Kalibriergeraden in das VBA-Steuerungsprogramm integriert. Um eine zuverlässige Regelung des MFC für Propen zu gewährleisten, wurde dieser mit Hilfe eines Aluminiumblocks mit angeschlossenem Thermostaten auf 60 °C temperiert sowie der Propenvordruck mittels Druckminderer auf 0,7 bar eingestellt.

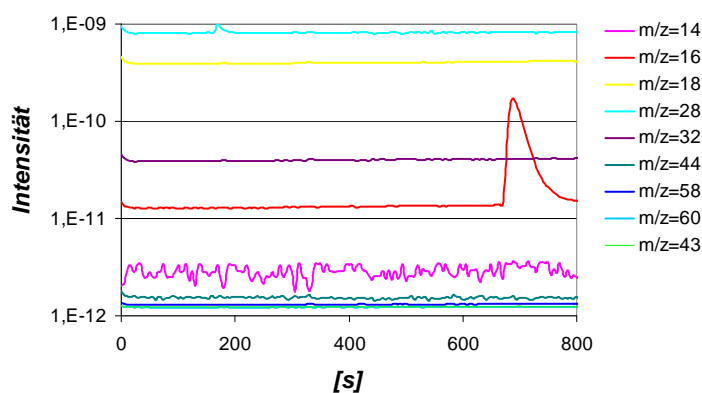
Aufgrund der Tatsache, dass kein Methan und CO in den Katalyseversuchen entstand, konnte die vollständige Bilanzierung kohlenstoffhaltiger Substanzen über den FID erfolgen.

Bei Messungen ohne Methanizer muss bei der Auswertung von FID-Peakflächen berücksichtigt werden, dass die Anzeigeempfindlichkeit des FID von der Natur der jeweiligen organischen Verbindung abhängig ist. Die Korrekturfaktoren, um die die einzelnen Flächen korrigiert werden müssen, können entweder über Inkrementenmethode berechnet oder müssen experimentell bestimmt werden. Durch die Verwendung des Methanizers erübrigt sich die

mühsame Bestimmung von Korrekturfaktoren, da der FID lediglich Methan detektiert. Dabei muss jedoch sichergestellt sein, dass die Umwandlung der Produkte in Methan vollständig abläuft. Um dies zu überprüfen, wurden die Produktgase zum Test im Anschluss an den Methanizer in ein Massenspektrometer geleitet und die verschiedenen  $m/z$ -Signale verfolgt. Vergleicht man Abbildung 23 und Abbildung 24 miteinander, so stellt man fest, dass bei Einspritzen von 100  $\mu\text{L}$  Aceton (Gasphase über der Lösung) und einer Methanizertemperatur von 200 °C drei Peaks bei  $m/z=16$  (Methan),  $m/z=44$  ( $\text{CO}_2$ ) und  $m/z=43$  (Aceton) detektiert werden. Bei einer Erhöhung der Methanizertemperatur auf 450 °C dagegen verläuft die Methanisierung vollständig und es wird lediglich ein Anstieg bei  $m/z=16$  (Methan) detektiert. Abgesehen von Propionsäure und Acetaldehyd wurde die Methanisierung für alle in Tabelle 3 aufgeführten Produkte auf diese Weise überprüft. Eine Methanizer-temperatur von 450 °C führte zu vollständiger Umsetzung.



**Abbildung 23:** Grad der Methanisierung nach Injektion von 100  $\mu\text{L}$  gasförmigem Aceton bei  $T_{\text{Methanizer}}=200$  °C.



**Abbildung 24:** Vollständige Methanisierung nach Injektion von 100  $\mu\text{L}$  gasförmigem Aceton bei  $T_{\text{Methanizer}}=450$  °C.

Für die Quantifizierung von Wasserstoff und Sauerstoff mittels WLD wurde eine Kalibrierung der Peakflächen notwendig. Diese musste von Zeit zu Zeit wiederholt werden. Zur Kalibrierung stand ein Testgasgemisch der Firma Air Liquide zur Verfügung. Dieses enthielt 2,2 Vol.% Propen, 9,3 Vol.% H<sub>2</sub>, 2,2 Vol.% Methan, 2,1 Vol.% CO und 84,3 Vol.% N<sub>2</sub>. Für die Erstellung einer Kalibrierungsgerade wurde dieses Gemisch mit einem festen Anteil an Sauerstoff und wechselnden Anteilen an N<sub>2</sub> per MFC verdünnt. Eine tabellarische Übersicht über die Verdünnungsreihe sowie ein Beispiel für Kalibriergeraden ist im Anhang unter Kapitel 8.3 zu finden.

#### 4.1.4 Berechnung der Umsätze und Selektivitäten

Wie in Absatz 4.1.1 beschrieben, erfolgte die Quantifizierung aller Produkte und Edukte der Epoxidierung von Propen über Gaschromatographie. Alle kohlenwasserstoffhaltigen Produkte sowie CO<sub>2</sub> wurden im Anschluss an die HP-Q-Plot Säule nach Umsetzung im Methanizer über einen FID analysiert. Mit Hilfe des Methanizers wurden alle Produkte quantitativ in Methan umwandelt, wodurch eine Normierung über alle Peakflächen und die Auswertung über die 100 % Methode ermöglicht wurde. Unter Berücksichtigung dieser Angaben und der allgemeinen Umsatzdefinition (7) ergab sich für die Berechnung des Umsatzes X an Propen über Substitution der Stoffmenge n durch die Flächenintegrale A (8):

$$X = \left( 1 - \frac{n}{n_0} \right) \cdot 100 [\%] \quad (7)$$

$$X = \left( 1 - \frac{A_{\text{Propen,aus}}}{A_{\text{ges.}}} \right) \cdot 100 [\%] \quad (8)$$

Die Berechnung der einzelnen Produktselektivitäten S erfolgte analog ausgehend von Gleichung (9) über den Ersatz der Stoffmengen n durch die Flächenintegrale A (10).

$$S_i = \frac{n_i \cdot 100 [\%]}{n_{\text{Propen,ein}} - n_{\text{Propen,aus}}} \quad (9)$$

$$S_i = \frac{A_i \cdot 100 [\%]}{A_{\text{ges.}} - A_{\text{Propen,aus}}} \quad (10)$$

Bei der Berechnung der Selektivitäten muss berücksichtigt werden, dass schon das Eduktgasgemisch einen gewissen Anteil an Propan enthält. Dieser Anteil beträgt in Propylen 2.5 laut Hersteller weniger als 3000 Ma.ppm Propan. Mit  $MM_{\text{Propan}}=42,08 \text{ g/mol}$  und  $MM_{\text{Propen}}=44,00 \text{ g/mol}$  ergibt sich so ein maximaler Propananteil (mol/mol) im Eduktgasgemisch von:

$$\text{Propananteil} = \left( \frac{\frac{3000 \text{ Ma.ppm}}{MM_{\text{Propan}}}}{\frac{3000 \text{ Ma.ppm}}{MM_{\text{Propan}}} + \frac{997000 \text{ Ma.ppm}}{MM_{\text{Propen}}}} \right) = 0,002864 \quad (11)$$

Experimentell wurde jedoch ein geringerer Propananteil von  $A_{\text{Propan}}/A_{\text{ges.}}=0,00087$  bestimmt<sup>7</sup>. Neben dem Propananteil im Edukt erschwert weiterhin auch der über den Reaktor entstehende, temperaturabhängige Blindumsatz zu Propan die exakte Bestimmung der Propanselektivität. Dieser wurde größtenteils von der Katalysatorhalterung induziert und konnte in einigen Vorversuchen durch sukzessiven Austausch der zuerst verwendeten Edelstahlfritte ( $X_{T=180^{\circ}\text{C}}=0,4 \%$ ) durch Glaswolle ( $X_{T=180^{\circ}\text{C}}=0,36 \%$ ) auf bis zu  $X_{T=200^{\circ}\text{C}}=0,2-0,25 \%$  für die anschließend standardmäßig verwendete Quarzglasfritte verringert werden.

In der Regel wurden die Umsätze und Selektivitäten um den erwähnten Propaneduktanteil und -blindumsatz korrigiert, ansonsten wurde dies gesondert vermerkt.

Zum besseren Vergleich der einzelnen Katalysatoren untereinander wurde die PO-Bildungsrate  $r_{\text{PO}}$  (12) über den gebildeten Stoffmengenstrom an PO  $\dot{n}_{\text{PO,aus}}$  (13) und die eingewogene Katalysatormasse  $m_{\text{Kat.}}$  berechnet. Eine weitere Größe zum Vergleich von Katalysatoren stellt die Turnover frequency (TOF) dar, die mithilfe des Ausgangsstoffmengenstroms an PO  $\dot{n}_{\text{PO,aus}}$  und der Goldstoffmenge  $n_{\text{Au}}$  des Katalysators über Gleichung (14) berechnet wurde.

$$r_{\text{PO}} = \frac{\dot{n}_{\text{PO,aus}}}{m_{\text{Kat.}}} \quad (12)$$

<sup>7</sup> Mittelwert von 6 Versuchen bei einer Standardabweichung von  $\sigma=0,00007$

$$\dot{n}_{\text{PO,aus}} = \dot{n}_{\text{Propen,ein}} \cdot X_{\text{Propen}} \cdot S_{\text{PO}} \quad (13)$$

$$\text{TOF} = \frac{\dot{n}_{\text{PO,aus}}}{n_{\text{Au}}} \quad (14)$$

Für die Evaluierung der Katalysatoren ist weiterhin ihre H<sub>2</sub>-Effektivität von Bedeutung. Diese berechnet sich aus der gebildeten Menge an Propylenoxid pro umgesetzter Menge an H<sub>2</sub> (15).

$$H_{2,\text{eff}} = \frac{\dot{n}_{\text{PO,aus}}}{\dot{n}_{\text{H}_2,\text{ein}} - \dot{n}_{\text{H}_2,\text{aus}}} \quad (15)$$

Wie in Kapitel 4.1.1 beschrieben, wurden H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> sowie CO über eine Molsiebsäule getrennt und per WLD detektiert. Zur Quantifizierung der Produkte und Permanentgase wurde zuerst mit Hilfe eines Testgasgemisches eine Kalibriergerade erstellt. (vgl. Beispielkalibrierung, Anhang, Kapitel 8.3)

Der Stoffmengenstrom an eingesetztem Wasserstoff  $\dot{n}_{\text{H}_2,\text{ein}}$  (16) berechnet sich mithilfe seiner Dichte  $\delta_{\text{H}_2}$ , seiner Molmasse  $MM_{\text{H}_2}$  und seines Eingangsvolumenstroms  $\dot{V}_{\text{H}_2,\text{ein}}$  wie folgt:

$$\dot{n}_{\text{H}_2,\text{ein}} = \frac{\dot{V}_{\text{H}_2,\text{ein}} \cdot \delta_{\text{H}_2}}{MM_{\text{H}_2}} \quad (16)$$

Der Stoffmengenstrom von nicht verbrauchtem Wasserstoff  $\dot{n}_{\text{H}_2,\text{aus}}$  (17) berechnet sich dagegen über die Wasserstoffpeakfläche im Chromatogramm des WLD  $A_{\text{H}_2}$ , den Gesamtvolumenstrom  $\dot{V}_{\text{ges.}}$  sowie einen Kalibrierfaktor  $m_{\text{Kal,H}_2}$ , der der Steigung der H<sub>2</sub>-Kalibriergeraden des WLD entspricht.

$$\dot{n}_{\text{H}_2,\text{aus}} = \frac{A_{\text{H}_2} \cdot \dot{V}_{\text{ges.}}}{m_{\text{Kal,H}_2} \cdot 1000} \quad (17)$$

Der Umsatz an H<sub>2</sub> berechnete sich nach Gleichung (7) und die Berechnungen für den Umsatz von Sauerstoff erfolgten analog.

Die Stoffmenge an gebildetem Wasser  $\dot{n}_{\text{H}_2\text{O, gebildet}}$  (18) konnte indirekt mithilfe der Überlegung berechnet werden, dass Wasserstoff entweder zu den bereits betrachteten Produkten oder zu Wasser reagieren kann. So wird pro Acrolein- und  $\text{CO}_2$ -Molekül, das aus Propen gebildet wird, ein  $\text{H}_2$ -Molekül frei, während bei der Bildung von Propan, 1-Propanol und 2-Propanol ein  $\text{H}_2$ -Molekül verbraucht wird. Die Stoffmengenströme  $\dot{n}_i$  der Produkte  $\text{CO}_2$ , Acrolein, Propan, 1-Propanol und 2-Propanol berechneten sich dabei über Gleichung (19).

$$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O, gebildet}} = \dot{n}_{\text{H}_2, \text{ein}} - \dot{n}_{\text{H}_2, \text{aus}} + \dot{n}_{\text{Acrolein}} + \dot{n}_{\text{CO}_2} - \dot{n}_{\text{Propan}} - \dot{n}_{\text{2-Propanol}} - \dot{n}_{\text{1-Propanol}} \quad (18)$$

$$\dot{n}_i = \dot{n}_{\text{Propen, ein}} \cdot \frac{X_{\text{Propen}} S_i}{100 \cdot 100} \quad (19)$$

Die auf den Wasserstoffumsatz bezogene Wasserselektivität  $S_{\text{H}_2\text{O}}$  konnte anschließend über Gleichung (20) ermittelt werden.

$$S_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\dot{n}_{\text{H}_2\text{O, gebildet}} \cdot 100}{(\dot{n}_{\text{H}_2, \text{ein}} - \dot{n}_{\text{H}_2, \text{aus}})} \quad (20)$$

#### 4.1.5 Standardreaktionsbedingungen

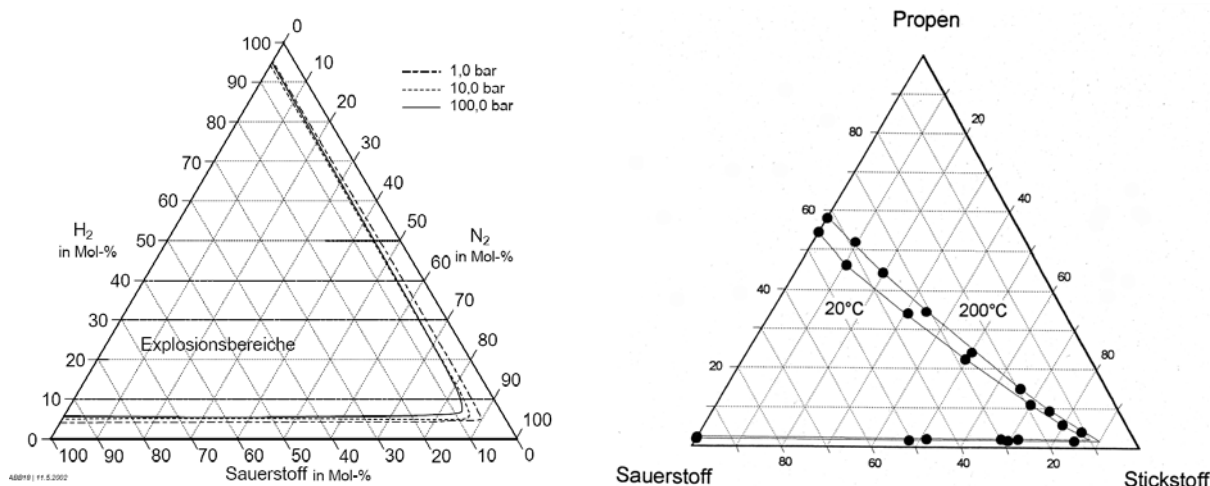
Soweit nicht anders angegeben, wurden jeweils 300 mg Katalysator der Kornfraktion  $d_K = 0,2\text{-}0,5 \text{ mm}$  bzw.  $0,063\text{-}0,2 \text{ mm}$  in den Reaktor eingewogen und bei einer Raumgeschwindigkeit von  $6600 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{Kat.}}^{-1}$  getestet. Als Eduktgasgemisch wurde für alle Versuche  $\text{N}_2/\text{Propen}/\text{H}_2/\text{O}_2 = 7/1/1/1$  eingesetzt. Vor jedem Versuch wurde der Blindumsatz bei der maximalen Reaktionstemperatur bestimmt. Au/TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren waren in der Regel vorbehandelt ( $\text{RT} \xrightarrow{2,2\text{h}} 300 \text{ }^\circ\text{C} \xrightarrow{4\text{h}} 300 \text{ }^\circ\text{C}$ , 50 ml/min Luft) und wurden unter Inertgas auf die Reaktionstemperatur hochgeheizt. Jeweils 5 min vor Probenahme wurde auf das Eduktgasgemisch gestellt. Um bei einer Analysenzeit von 20 min mehrmals das Reaktionsgasgemisch untersuchen zu können, bevor der Katalysator deaktiviert war, wurde nach jeder Analyse wieder auf Inertgas umgestellt.

Katalysatoren auf der Basis von TS-1 wurden, sofern nicht anders angegeben, ohne Vorbehandlung innerhalb von 5 h im Eduktgasgemisch aufgeheizt und diese Temperatur wurde weitere 2 h gehalten. Während der gesamten Dauer wurde das Reaktionsgasgemisch

alle 21 min online über GC untersucht. Die Messung fand unter atmosphärischem Druck statt, wobei der Druckverlust über die Schüttung bei ~30 mbar lag.

#### 4.1.6 Explosionsgrenzen und Sicherheit

Zur Zeit der Promotion lagen keine verlässlichen Daten für die Explosionsgrenzen des Gasgemisches aus Sauerstoff, Wasserstoff, Propen und Stickstoff vor. Auch die Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) konnte hierzu keine Auskunft geben. Im Rahmen einer Studie wurden dort jedoch die Explosionsgrenzen des Gasgemisches  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  und Stickstoff bestimmt. Das entsprechende Dreiecksdiagramm wird in Abbildung 25 dargestellt. Generell sind die Explosionsgrenzen zusätzlich von der Reaktorgeometrie abhängig. Das Dreiecksdiagramm für das System Sauerstoff/Propen/Stickstoff wurde einer Diplomarbeit an der TU Darmstadt entnommen.<sup>[120]</sup>



**Abbildung 25:** links: Druckabhängigkeit des Explosionsbereiches von Wasserstoff/Stickstoff/Sauerstoff-Gemischen, gemessen mit einem Bombenverfahren bei Raumtemperatur an der BAM. rechts: Explosionsgrenzen für das Gemisch Sauerstoff, Propen, Stickstoff. Diese wurden in einer Diplomarbeit an der Technischen Universität Darmstadt bestimmt.<sup>[120]</sup>

Um Sicherheitsrisiken aufgrund der unzureichenden Datenlage zu vermeiden, wurde in der vorliegenden Arbeit lediglich ein Gasgemisch aus jeweils 10 Vol.%  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  und Propen sowie 70 Vol.% Stickstoff verwendet. Dies entspricht der standardmäßig verwendeten Gaszusammensetzung bei Versuchen zur Gasphasenpropylenepoxidierung in der Literatur.

Wie bereits beschrieben, wurden die Ist- und Sollwerte der MFC's über den Rechner gesteuert. Um Unfälle zu vermeiden, wurde über VBA™ eine Sicherheitsabschaltung programmiert, bei der die Gaszufuhr von Sauerstoff, Wasserstoff und Propen automatisch über MFC abgeschaltet wird, sobald der Sollwert des Inertgases nicht erreicht wird.



## 4.2 Katalysatorpräparation

Wie bereits in Kapitel 2.5 beschrieben, erfordert die Katalysatorpräparation von Goldkatalysatoren viel Erfahrung. Da in einer Reihe von Versuchsvorschriften  $\text{TiO}_2(\text{P25})$  als Trägermaterial eingesetzt wird und seit der Publikation von Haruta 1998 bekannt ist, dass  $\text{Au}/\text{TiO}_2$ -Katalysatoren sehr selektiv (>99%) und unter milden Bedingungen (323 K, 1 bar) Umsätze von 1 % erreichen,<sup>[8]</sup> wurden auch im Rahmen dieser Arbeit zur besseren Vergleichbarkeit mit der Literatur einige  $\text{Au}/\text{TiO}_2$ -Katalysatoren als Referenz präpariert. Gleichzeitig dienten sie zur Überprüfung der Funktionsfähigkeit der Anlage. In einem ersten Schritt wurden daher für zwei verschiedene Trägermaterialien ( $\text{TiO}_2$  (P25, Degussa) und TS-1 (ENI) verschiedene Präparationsvorschriften<sup>[38,121-125]</sup> (vgl. Kapitel 4.2.1) überprüft. In einem zweiten Schritt wurde der Einfluss einer Reihe von Präparationsparametern auf die anschließende katalytische Aktivität für  $\text{Au}/\text{TS-1}$ -Katalysatoren untersucht. Da Tetrachlorogoldsäure die Laborspatel aus Edelstahl angreift, wurden zum Abwiegen Glasspatel verwendet bzw. käufliche  $\text{HAuCl}_4$ -Lösung verwendet. Schon nach den ersten Fällungsversuchen wurde deutlich, dass der pH-Wert während der Präparation einen großen Einfluss auf die Reproduzierbarkeit und spätere Aktivität der Katalysatoren hat. Nachdem die Messung und Überwachung des pH-Wertes mit Hilfe von pH-Papier keine reproduzierbaren Ergebnisse lieferte, wurde in weiteren Versuchen ein Titrator (720 KFS Titrino, Metrohm) mit pH-Glaselektrode (Unitrode) und integriertem Temperaturfühler Pt 1000 verwendet. Dieser wurde vor jeder Präparation mit den entsprechenden Maßlösungen kalibriert. Die eigentliche Präparation fand in einem Glasdoppelwandreaktor (Abbildung 26) statt, der je nach Bedarf über einen Thermostaten beheizt werden konnte.



**Abbildung 26:** Für die Präparation verwendeter Doppelwandreaktor mit verwendetem Titrator.

Betrachtet man die Beispielkatalysatoren:

10Au0,5Ru/TS-1(ENI)- IW(chm94)- TRTV-chm99 und  
1Au/TS-1(ENI) - DP/NaOH-S - TRTV -C300-chm51

so setzt sich ihre Bezeichnung aus folgenden Bestandteilen zusammen:

10Au0,5Ru	jeweils Metallgehalt in Ma.% und entsprechendes Metall
TS-1	Trägermaterial
DP/NaOH-S	Kürzel für Präparationsmethode (vgl. Kapitel 4.2.2 und 4.2.3) und bei bimetallicchen IW-Katalysatoren Nr. des eingesetzten Goldkatalysators
TRTV	Art der Trocknung (hier z.B. Trocknung bei <b>RT</b> im <b>Vakuum</b> ),
C300	Kalzinierung ( <b>Calcination</b> ) bei einer Temperatur von <b>300</b> °C
chm51	Initialien des Experimentators und Katalysatornummer

#### 4.2.2 Präparation monometallischer Gold/Träger-Katalysatoren

### a) Fällungsmethoden

Fällungsmethoden stellen laut Literatur die Methode der Wahl zur Präparation von Goldkatalysatoren auf titanhaltigen Trägermaterialien dar.<sup>[126]</sup> In dieser Arbeit wurden

Goldkatalysatoren nach insgesamt fünf verschiedenen Fällungsmethoden präpariert. Eine vergleichende Übersicht der einzelnen Präparationsparameter aller Methoden wird im Anhang, Tabelle 28 gegeben.

Laut Synthesevorschrift **DP-NaOH-L** nach Louis<sup>[123]</sup> wurden 100 ml einer wässrigen  $\text{HAuCl}_4$ -Lösung ( $4,2 \cdot 10^{-3}$  M) auf 80 °C erhitzt. Dabei entsprach die Goldkonzentration bei kompletter Auffällung einer Beladung von 8 Ma.%. Der pH-Wert wurde tropfenweise durch Zugabe von NaOH auf pH=8 eingestellt. Anschließend wurde 1 g des Trägers in der Lösung dispergiert und der pH-Wert auf pH=8 nachjustiert. Die Suspension wurde bei 80 °C 1 h lang gerührt und abzentrifugiert. Anschließend wurde der Katalysator gewaschen, getrocknet und kalziniert. Abweichend von der Reaktionsvorschrift wurden Katalysatoren unterschiedlicher Beladung (1, 4 und 8 Ma.%) präpariert.

Laut Synthesevorschrift **DP-NaOH-S** von Schüth et al.<sup>[124]</sup> wurden 1,8 g Träger in 75 ml  $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest.}}$  unter starkem Rühren für 30 Minuten suspendiert. Der pH-Wert der Lösung wurde mithilfe 0,1 M NaOH-Lösung mit einem Titrator auf den gewünschten Wert eingestellt. Die Suspension wurde unter diesem pH-Wert weitere 1 1/2 h gerührt. Parallel dazu wurden 15 ml  $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest.}}$  und 1,4 ml einer 0,1 M NaOH-Lösung in einem Becherglas gemischt. 2,048 ml einer wässrigen 0,2 M  $\text{HAuCl}_4$ -Lösung wurden hinzugefügt und die Mischung wurde einmal geschüttelt. Diese Lösung wurde 1 h stehen gelassen. Anschließend wurde die Goldlösung zur  $\text{TiO}_2$ -Suspension hinzugefügt, während der pH-Wert mit Hilfe einer 0,1 M NaOH-Lösung über einen Titrator konstant gehalten wurde. Die Suspension wurde für 2 h kräftig gerührt. Alle Einzelschritte wurden unter Lichtausschluss durch Abdunkeln mit Alufolie durchgeführt. Der Feststoff wurde abzentrifugiert (20.000 rpm, 5 Min), zweimal mit 20 ml  $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest.}}$  gewaschen und wiederholt abzentrifugiert. Am Schluss wurde der Feststoff 16 h lang bei einem Vakuum von  $10^{-2}$  mbar im Exsikkator (45 g  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) getrocknet. Die frisch getrockneten Proben waren schwach gelb und wurden ohne weitere Vorbehandlung für die Katalyse eingesetzt.

Nach der Vorschrift **DP- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Y**<sup>[122]</sup> wurden 0,25 g  $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  bei 70 °C in 0,2 L  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst. Anschließend wurde unter starkem Rühren solange 0,5 molare  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung zugetropft, bis ein pH-Wert von 7-8 erreicht wurde. Anschließend wurde die Lösung eine weitere Stunde gerührt, bevor 5 g Träger zugegeben wurden. Die erhaltene Suspension wurde

nochmals für 2 Stunden gerührt, während der pH-Wert mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung konstant gehalten wurde.

Laut Synthesevorschrift **DP- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -D** nach Delgass<sup>[38]</sup> wurde die benötigte Menge an  $\text{HAuCl}_4 \times \text{H}_2\text{O}$  (1,12-3,96 gAu/L) in 50 ml  $\text{H}_2\text{O}$  dest. gelöst. Es wurde ca. 1 g des kalzinierten Trägers hinzugefügt und die Suspension mit einer gesättigten  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung auf pH=9 neutralisiert. Die Suspension wurde 4 h bei RT gerührt, einmal mit ca. 50 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und unter Vakuum bei RT getrocknet. Laut Vorschrift wurden weniger als 2 % des in Lösung vorhandenen Goldes auf den Träger aufgefällt. Abweichend von der Reaktionsvorschrift wurden die Katalysatoren nicht von minus 40 °C, sondern ausgehend von RT im Reaktionsgasgemisch ( $\text{N}_2/\text{Propen}/\text{H}_2/\text{O}_2=70/10/10/10$ ) innerhalb von 5 h auf 200 °C aufgeheizt. Für einen angestrebten Metallgehalt von 10 Ma.% wurden 2,22 g Au/L eingesetzt. Um die einflussreichen von den weniger einflussreichen Parametern abgrenzen zu können, wurden folgende Parameter dieser Methode einzeln variiert:

- Goldbeladung
- Goldkonzentration
- Fällungsreagenz
- Fällungstemperatur
- pH-Wert während der Fällung
- Häufigkeit und Lösungsmittelmenge beim Waschen
- Gaszusammensetzung während der Aktivierung

Ausgehend von den Standardpräparationsbedingungen der Fällungsmethode nach Delgass<sup>[38]</sup> und einem pH-Wert der Fällung von 8 wurde jeweils einer der Parameter variiert, während die anderen konstant gehalten wurden. Im Anhang, Tabelle 30 wird eine Übersicht der präparierten Katalysatoren mit Angabe der einzelnen Präparationsparameter gegeben.

Einen Sonderfall unter den Fällungsmethoden stellt die Fällung mit Harnstoff dar. Dieser zersetzt sich ab einer Temperatur von ~60 °C und setzt dabei Hydroxidionen, die die aktive Spezies darstellen, frei. Daraus resultiert eine geringe und relativ konstante Übersättigung der Lösung. Laut **DPU**-Vorschrift<sup>[123]</sup> wurden 1 g Träger ( $\text{TiO}_2$ ) zu 100 ml einer wässrigen Lösung aus Tetrachlorogoldsäure ( $4,2 \cdot 10^{-3}$  M) und Harnstoff (0,42 M) hinzugefügt. Der pH

betrug  $\sim 2$ . Die Suspension wurde auf  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperiert und für 4 h kräftig gerührt. Anschließend wurde der Katalysator gewaschen, getrocknet und bei  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  kalziniert.

#### b) Incipient Wetness mit $\text{NH}_3$ -Nachbehandlung

Die Methode der Imprägnierung wird für die Präparation von Goldkatalysatoren im Allgemeinen als ungeeignet angesehen, da sie im Anschluß an die Temperaturbehandlung zur Bildung von sehr großen, inaktiven Au-Partikeln führt.<sup>[126]</sup> Deshalb wurden in dieser Arbeit vor allem DP-Methoden verwendet. Delannoy et al. zeigten jedoch vor Kurzem, dass auch über IW kleine Au-Partikel von 3-4 nm erhalten werden können, wenn der Imprägnierungsschritt von einem Waschschrift mit Ammoniaklösung gefolgt wird.<sup>[121]</sup> Laut Literatur werden dabei die Chloridliganden aus der Koordinationssphäre des Au(III)-Precursors entfernt und durch Aminliganden ersetzt.

Bei der sogenannten **IW- $\text{NH}_3$** -Methode<sup>[121]</sup> wurde 1 g TS-1 mit 0,793 ml einer wässrigen  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -Lösung (0,1738 g entspricht 0,441 mmol) imprägniert. Der Katalysator wurde für 1 h stehen gelassen. Die Probe wurde zweimal mit 30 ml einer 1M  $\text{NH}_3$ -Lösung ( $\text{pH}=11,5$ ) und zweimal mit  $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest.}}$  gewaschen. Nach jedem Waschschrift wurde der Katalysator abzentrifugiert. Der Katalysator wurde im Vakuum bei RT für 22 h getrocknet und anschließend verschlossen im Kühlschrank gelagert.

Eine Liste der über die verschiedenen Methoden präparierten monometallischen Au/TS-1-Katalysatoren samt Katalyseergebnissen wird im Anhang, Tabelle 29 dargestellt. Dabei fehlen die Katalysatoren Au/TS-1-DP- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -D der Parametervariation, da sie gesondert im Anhang, Tabelle 30 aufgeführt werden.

### **4.2.3 Präparation bimetallischer Goldkatalysatoren**

#### **(a) Incipient Wetness (IW)**

Bei der Präparation über **IW** (IW; deutsch: beginnende Feuchte) wurde der bereits über Fällung präparierte Goldkatalysator mit einer dem Porenvolumen des Katalysators entsprechenden Menge an Zweitmetalllösung getränkt und anschließend im Vakuumtrockenschrank bei Raumtemperatur getrocknet. Zur Bestimmung des Porenvolumens wurde 1 g Träger in einem Schnappdeckglas vorgelegt und solange  $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest.}}$  in 10  $\mu\text{L}$ -Schritten zugegeben und mit dem Spatel verrührt, bis die zugegebene Feuchtigkeit nicht mehr aufgesogen wurde und sichtbar überstand. Für den hier eingesetzten 10Au/TS-1-Katalysator lag das auf diese Weise bestimmte Porenvolumen bei 0,45 ml/g.

Bei der Präparation über Incipient Wetness wurden jeweils 0,4 g des bereits über Fällung präparierten Goldkatalysators 10Au/TS-1 mit einer dem Porenvolumen (450  $\mu\text{L/g}$ ) entsprechenden Menge (180  $\mu\text{L}$ ) an Zweitmetalllösung getränkt.

Eine Auflistung der verwendeten Vorläuferverbindungen und der entsprechenden Konzentration der Vorläuferverbindung ist in Tabelle 7 zu finden. Im Anschluss an die Imprägnierung wurden die Katalysatoren bei Raumtemperatur im Vakuum über Nacht getrocknet.

**Tabelle 7:** Übersicht über bimetallische 10Au0,5M/TS-1-Katalysatoren, die über Incipient Wetness präpariert wurden. Eingesetzt wurden jeweils 0,4 g Goldkatalysator mit einem Porenvolumen von 0,45 ml/g, VL-Vorläuferverbindung

Nr.	Katalysatorbezeichnung	Vorläuferverbindung	$c_{\text{Lsg.VL}}$ [mol/L]
1	10Au-0,5Pd/TS-1-IW	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	0,1050
2	10Au-0,5Pt/TS-1-IW	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,0572
3	10Au-0,5Ru/TS-1-IW	$\text{RuCl}_3$	0,1105
4	10Au-0,Cu/TS-1-IW	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0,1757

#### (b) Cofällung (CP)

Im katalytischen Zusammenhang bezeichnet man als Cofällung die simultane Fällung von mehr als einer Komponente. Generell ist die Cofällung sehr geeignet, um Katalysatoren mit homogener Verteilung oder definierter Stöchiometrie herzustellen.<sup>[127]</sup>

Bei der Präparation über Cofällung wurde die Synthesevorschrift **DP- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -D**<sup>[38]</sup> als Basis verwendet und entsprechend modifiziert. Dazu wurde die benötigte Menge an  $\text{HAuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (2,22 gAu/L) in 90 ml  $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest.}}$  gelöst und die entsprechende Menge an Zweitmetall (vgl. Tabelle 8) zu der Goldlösung hinzugefügt. Anschließend wurde die entsprechende Menge an TS-1-Träger zugegeben und die Suspension mit einer gesättigten  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung auf pH=8 neutralisiert. Die Suspension wurde für 4 h bei RT gerührt, und der Katalysator einmal mit ca. 90 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, bevor er unter Vakuum bei RT über Nacht getrocknet wurde. Die Katalysatoren wurden in-situ vorbehandelt, in dem sie ausgehend von RT im Reaktionsgasgemisch ( $\text{N}_2/\text{Propen}/\text{H}_2/\text{O}_2=70/10/10/10$ ) innerhalb von 5 h auf 200 °C aufgeheizt wurden.

**Tabelle 8:** Angabe der Vorläuferverbindungen und einiger Präparationsparameter für alle bimetalischen Katalysatoren, die über Cofällung präpariert wurden. VL-Vorläuferverbindung

Nr.	Katalysator	Vorläufer- verbindung	m <sub>Träger</sub> [g]	V <sub>ges.,H<sub>2</sub>O</sub> [L]	VL <sub>Soll</sub> [Ma.%]	m <sub>VL, Soll</sub> [mg]
1	10Au-0,5Pd/TS-1	Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O	1,8	0,09	0,5	23,1
2	10Au-0,5Cu/TS-1	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	1,8	0,09	0,5	34,4
3	10Au-0,5Ir/TS-1	IrCl <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	1,0	0,05	0,5	9,2
4	10Au-0,5Sn/TS-1	SnCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1,0	0,05	0,5	9,5
5	10Au-0,5Ru/TS-1	RuCl <sub>3</sub>	1,8	0,09	0,5	18,6
6	10Au-0,4Co/TS-1	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1,0	0,05	0,4	19,8
7	10Au-0,5Co/TS-1	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1,8	0,09	0,5	44,6
8	10Au-0,3Co/TS-1	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1,8	0,09	0,3	26,7
9	10Au-0,5Pt/TS-1	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1,8	0,09	0,5	24,0
10	10Au-0,05Pt/TS-1	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1,8	0,09	0,05	2,39
11	10Au-0,01Pt/TS-1	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1,8	0,09	0,01	0,48

#### 4.2.4 Vorbehandlung der Katalysatoren

Neben der Möglichkeit der in-situ-Vorbehandlung der Katalysatoren in der PO-Anlage standen zur Katalysatorvorbehandlung Formieröfen der Firma Horst zur Verfügung. Diese wurden vor allem zur Kalzinierung der Au/TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren genutzt. Dazu wurde die zu behandelnde Menge an Katalysator in ein Quarzglasformierrohr eingewogen, dessen Fritte zuvor mit Glaswolle bedeckt wurde. Eine Vorbehandlung war wahlweise mit Luft, Wasserstoff, Sauerstoff oder Stickstoff möglich, wobei die Dosierung über Schwebekörperdurchflussmesser (Airflow Series) erfolgte. Die Eingabe von Temperaturrampen mit Temperaturen bis maximal 800 °C war über Temperaturregler der Firma Jumo möglich. Die Temperatur in der Schüttung wurde über ein Thermoelement bestimmt und permanent aufgezeichnet.

Um zu einer besseren Vergleichbarkeit der einzelnen Methoden zur Aufbringung des Goldes auf den Träger zu kommen, wurde die Vorbehandlung jeweils für alle Au/TiO<sub>2</sub>- und alle Au/TS-1-Katalysatoren einheitlich durchgeführt. Au/TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren wurden in einem Luftstrom von 50 ml/min innerhalb von 2,2 h auf 300 °C aufgeheizt und diese Temperatur wurde für weitere 4 h gehalten. Au/TS-1-Katalysatoren wurden im Katalysatorteststand in-situ unter N<sub>2</sub>/Propen/H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>=7/1/1/1 innerhalb von 5 Stunden auf 200 °C aufgeheizt.

## 4.3 Charakterisierung der Katalysatoren

### 4.3.1 ICP-OES

Zur Bestimmung der Metallgehalte mit Hilfe von ICP-OES wurden zwei verschiedene Methoden verwendet. Die Vergleichbarkeit dieser beiden Methoden wurde über eine Doppelbestimmung bestätigt.

Nach Methode 1 wurden die Proben mit einem  $\text{HNO}_3/\text{HF}$ -Gemisch (3:5) behandelt, über ein Mikrowellenaufschlusssystem MDS 200 (CEM) aufgeschlossen und mit einem ICP-Emissionsspektrometer OPTIMA 3000 XL von Perkin-Elmer untersucht.

Für Methode 2 wurden 0,2 g Probe in einen Teflonbecher eingefüllt, mit 5 ml HF versetzt und auf einem Sandbad bis zur Trockene eingedampft. Anschließend wurde der Rückstand in 9 ml HCl und 3 ml  $\text{HNO}_3$  aufgelöst und in einem 100 ml Kolben aufgefüllt. Die so gewonnene Lösung wurde mittels ICP-OES Gerät der Firma Varian (Varian720 ES, 1,2 kW) untersucht.

### 4.3.2 TEM

Die Partikelgrößenbestimmung der Metalle wurde an einem Transmissionselektronenmikroskop JEM-3010 der Firma JEOL bei 300 keV durchgeführt. Dazu wurden die Proben in wasserfreiem Methanol im Ultraschallbad suspendiert und auf ein löchriges, mit Kohlenstoff beschichtetes Kupfernetz aufgebracht. Die erhaltenen TEM-Bilder wurden über die Software Digital Micrograph digital verarbeitet und die Partikel mit Hilfe des Programms „Lince“ unter Voraussetzung sphärischer Partikelform vermessen und ausgezählt. Soweit nicht anderweitig angegeben, wurden mindestens 300 Partikel ausgezählt, um ein aussagekräftiges Ergebnis über die Partikelgrößenverteilung zu erhalten.

### 4.3.3 XRD

Ein Teil der Röntgenstrukturanalysen wurden vom Fachbereich Anorganische Chemie der TU Darmstadt durchgeführt. Die Messungen erfolgten dabei in Lindemann-Kapillaren in Debye-Scherrer-Geometrie bzw. auf ebenen Probenträgern in Transmissionsgeometrie mit einem  $\text{Cu}_{K\alpha 1}$ -Strahler ( $\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$ ). Weitere Untersuchungen erfolgten am Fachbereich Materialwissenschaften der TU mit einem Mo-Strahler ( $\lambda=0,7093$ ) in Transmission (Detektor Linear PSD, Monochrom curved Germanium, Generator 50 kV, 30 mA).



#### 4.3.4 XPS

Die XPS-Messungen (X-ray photoelectron spectroscopy) wurden an einem VG ESCALAB 220 iXL-Spektrometer mit nicht monochromatischer  $Al_{K\alpha}$ -Strahlung am Leibnitz-Institut für Katalyse aufgenommen. Als Referenz für die Bindungsenergien wurde der C1s Peak bei 284,8 eV verwendet. Die Peakposition konnte mit einer Genauigkeit von 0,1 eV bestimmt werden. Die Katalysatoren wurden im Anschluß an die Präparation bzw. im Anschluß an die Propenepoxidierung ohne weitere Vorbehandlung untersucht.

#### 4.3.5 N<sub>2</sub>-Physisorption (BET)

Die spezifischen Oberflächen und Poreneigenschaften der Träger wurden über N<sub>2</sub>-Physisorption (Quantachrome, Autosorb 3B) bestimmt. Dazu wurden ~150 mg Träger abgewogen, gemörsert und in eine Bürette überführt. Nach dem Ausheizen ( $RT \xrightarrow{10K/min} 300\text{ °C} \xrightarrow{\text{ohne T-Kontrolle}} RT$ ) und Evakuieren wurde die Probe mit flüssigem Stickstoff auf -196 °C gekühlt und die Messung gestartet. Die Oberflächenbestimmung erfolgte über die Methode nach Brunauer, Emmet und Teller (BET).

### 4.4 Mechanistische Untersuchungen

#### 4.4.1 In-situ-DRIFTS

Die DRIFT-Spektroskopie stellt eine Möglichkeit dar, zu einem tieferen mechanistischen Verständnis von heterogen katalysierten Reaktionen zu gelangen, da sie bei geeigneter Messzelle ermöglicht, diese während der Katalyse in-situ zu untersuchen.<sup>[128]</sup> Dabei wird ein IR-Strahl auf ein streuendes Probenmaterial geleitet und der diffus reflektierte Anteil wird im Halbraum oberhalb der Probe über zwei Ellipsoidspiegel gesammelt und zum Detektor weitergeleitet. Hat dieser diffus reflektierte Anteil neben den Reflexionsvorgängen auch eine Strahlungsabsorption erfahren, lassen sich daraus Informationen über Adsorbatstrukturen sowie die Kinetik der Adsorbate gewinnen. Während bei der konventionell angewendeten Festkörper-IR-Spektroskopie in Transmission Presslinge eingesetzt werden, können bei der hier ausgeführten DRIFT-Spektroskopie Katalysatoren in pulverförmiger Form untersucht werden. Dies ist vorteilhaft, da es zum einen durch das Pressen zu Phasenveränderungen kommen kann und da zum anderen der Stofftransport von Edukten und Produkten während der Katalyse in Presslingen behindert würde. Neben dem IR-Spektrum der Probe wird zusätzlich ein Spektrum einer Referenzsubstanz aufgenommen, die nicht mit den Reaktanden

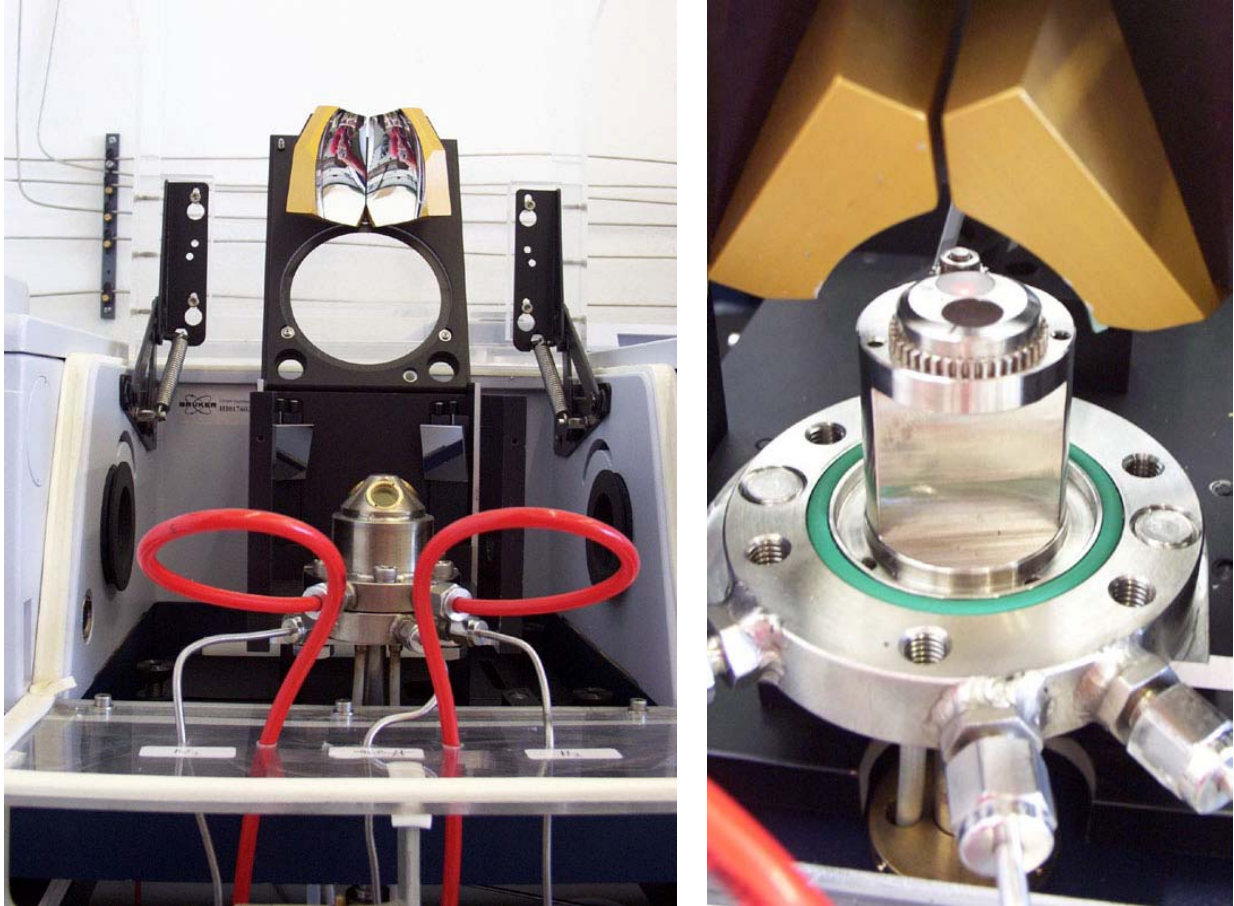
wechselwirkt. Auf diese Weise können IR-Absorptionen der Gasphase aus den Spektren eliminiert werden.

Für die in-situ-DRIFTS-Untersuchungen stand ein IR-Spektrometer „Equinox55“ der Firma Bruker zur Verfügung, das mit dem Zubehörsatz „Diffuse Reflection Accessory DRP-XXX“ von Harrick ausgestattet ist, wodurch die Messung in diffuser Reflexion ermöglicht wird. Der Einbau einer patentierten Reaktionszelle<sup>[129,130]</sup> mit ZnSe-Fenstern, erlaubte die Untersuchung von Katalysatoren unter Reaktionsbedingungen (Abbildung 27). Im Probenhalter finden sowohl Probe als auch KBr als Referenzmaterial Platz, so dass die abwechselnde Untersuchung bei geschlossener Reaktionszelle durch einfaches Drehen des Probenhalters über einen Schrittmotor realisiert werden kann. Dies erlaubt die Durchführung von Langzeituntersuchungen und in-situ-Experimenten, in denen sich die Gasphase kontinuierlich ändert. Die Verwendung von dünnen Quarzglasfritten sowie der Einsatz eines Nadelventils erlaubten auch die Untersuchung von feinpulvrigen Katalysatoren. Über Heizpatronen konnte die Probe in der Reaktionszelle auf bis zu 305 °C aufgeheizt werden. Dazu wurde im Anschluss an jeden Wechsel der Heizpatronen eine Temperaturkalibrierung durchgeführt. Ein Sättigersystem bestehend aus zwei Glassättigern erlaubte die Sättigung von N<sub>2</sub> mit flüssigen Adsorbaten und ihre Dosierung in die Reaktionszelle. Durch die Beheizung der Leitung und den Betrieb des Sättigers bei bis zu 95 °C konnten dabei auch höher siedende Substanzen zudosiert werden.<sup>[131]</sup> Durch eine Bypassleitung zum Sättiger ist es möglich, diesen vor der eigentlichen Messung solange zu spülen, bis eine Konstanz der Gasphasenkonzentration gegeben ist. Die Regelung der Adsorptiv-Konzentration wurde über Einstellung der Kryostattemperatur des Sättigersystems oder durch Verdünnung mit Inertgas realisiert.

Der Wechsel zwischen Probe und Referenz sowie die Messdatenauswertung wurden automatisiert durchgeführt. Ausführliche Angaben zur verwendeten DRIFTS-Apparatur sowie nähere Angaben zur Temperaturkalibrierung, der Automatisierung und verschiedenen möglichen Gasphasenartefakten sind bei Hohmeyer<sup>[131,132]</sup> zu finden.

Zur Probenvorbereitung wurden die gemörserte Probe und gemörsertes KBr als Referenz in den Probetöpfchen platziert und mit definiertem Druck mit Hilfe eines Spatels leicht zusammengepresst. Überstehende Substanz wurde abgestrichen, wodurch eine glatte Oberfläche entstand. Vor Beginn jeder Messung wurden der Probenraum sowie die Reaktionszelle mit ausreichend N<sub>2</sub> gespült, um H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> zu entfernen. Je nach Messaufgabe wurde die Probe außerdem vorher auf 305 °C ausgeheizt, um Adsorbate von der Oberfläche zu entfernen.

Für die in-situ Versuche wurde die Gasversorgung so umgebaut, dass  $N_2$ ,  $H_2$  und  $O_2$  vorgemischt in die Zelle geleitet wurden und in der Zelle selbst zusätzlich Propen zudosiert wurde.



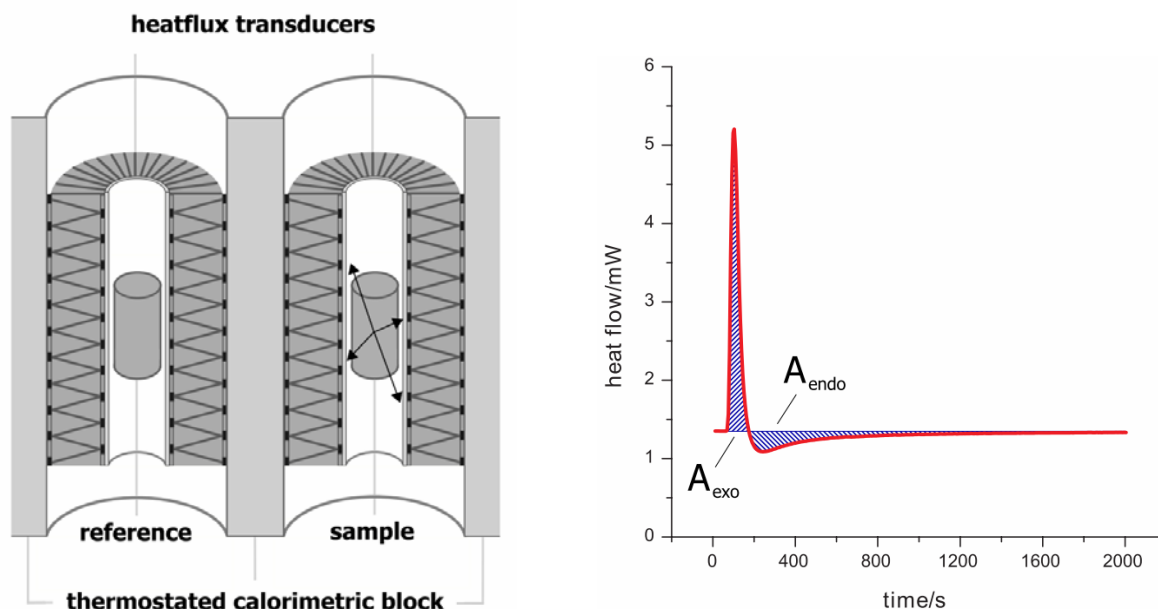
**Abbildung 27:** links: Geöffneter DRIFTS-Zubehörsatz in der Probenkammer des Spektrometers Equinox 55 der Firma Bruker. Oben im Bild ist das Herzstück des Spiegelsystems, die „Praying Mantis“ zu erkennen. Rechts: Blick in die geöffnete Reaktionszelle mit drehbarem Probenhalter für einen Wechsel zwischen Probe (dunkel, vorne) und Referenz (hell, hinten). Abbildungen entnommen aus <sup>[131]</sup>.

## 4.4.2 Mikrokolorimetrie

### 4.4.2.1 Messprinzip

Prinzipiell kann jeder Prozess, bei dem Wärme erzeugt oder verbraucht wird, kalorimetrisch verfolgt werden. Dabei ist die Temperatur, bei der ein bestimmtes Ereignis oder der Temperaturbereich, in dem eine Reaktion stattfindet, häufig für die Natur und Historie einer Probe charakteristisch. <sup>[133,134]</sup>

Die Kalorimetrie beinhaltet eine große Bandbreite an Techniken, wie z.B. die Titrations-, Fluss-, Reaktions- oder Sorptionskalorimetrie. Normalerweise wird eine komplementäre Methode wie MS oder GC eingesetzt, um einzelne Vorgänge richtig zuzuordnen und verstehen zu können. Bei der DSC-Methode (Differential Scanning Calorimetrie) wird die Differenz der Wärmeströme vom Ofen zur Probe und vom Ofen zur Referenz als Funktion der Zeit und der Temperatur gemessen. Wird diese Methode im Durchfluss betrieben, also die Adsorptionszelle kontinuierlich mit einem Trägergas durchströmt, ermöglicht dies die Untersuchung der Aktivierung oder Alterung von Katalysatoren wie auch kinetische Studien katalytischer Reaktionen. Kann das Mikrokalorimeter zusätzlich im Pulsmodus betrieben werden, ist es möglich, die Adsorptionswärmen gasförmiger Reaktanten auf Festkörpern oder Wechselwirkungswärmen zwischen gasförmigen Reaktanten und voradsorbierten Spezies zu messen. Tian und Calvet setzten dazu einen dreidimensionalen Sensor ein, um auch den Wärmeaustausch zu erfassen, der über Wärmeleitung und Konvektion des Trägergases und Wärmestrahlung erfolgt. Das Reaktionsgefäß ist zylindrisch und wird von einer Thermosäule aus mehr als 400 Thermoelementen umgeben, die einerseits den Wärmetransfer leisten und andererseits den Wärmefluss messen (Abbildung 28, links).



**Abbildung 28:** links) Schematische Darstellung eines Wärmefluss-Differential Scanning Calorimeters des Calvet-Typs, graphische Überarbeitung<sup>[131]</sup> der Originalabbildung.<sup>[135]</sup>, rechts) DSC-Signal nach einem CO-Puls an 20Pt/C bei 200°C.<sup>[131]</sup>

In einem heterogenen Gas-Festkörper-System vollzieht sich eine Reaktion nach folgenden Schritten: Adsorption eines Reaktanten auf der Katalysatoroberfläche, Reaktion auf der

Oberfläche und Desorption der Produkte von der Oberfläche. Alle diese Schritte finden an den Aktivzentren des Katalysators statt. Auf ihre Art und Anzahl kann man über Pulsversuche Rückschlüsse ziehen. So können z.B. bei Auftragung des Wärmeflusses gegen die Zeit über den exothermen und den endothermen Peakanteil die differentiellen Adsorptions- und Desorptionswärmen bestimmt werden (Abbildung 28, rechts).

Hohmeyer<sup>[131]</sup> weist in seiner Arbeit darauf hin, dass bei der Messung von Adsorptions- und Desorptionswärmen die Probenvorbehandlung einen großen Einfluss hat. So ist insbesondere bei der Bestimmung von H<sub>2</sub>-Adsorptionswärmen im Vorhinein auf eine vollständige Reduktion zu achten, da ansonsten die ersten H<sub>2</sub>-Pulse zur Reduktion des Katalysators verbraucht werden und auf diese Weise scheinbar höhere Adsorptionsmengen bestimmt werden. Für die H<sub>2</sub>- und die CO-Oxidation konnte er weiterhin zeigen, dass die Schärfe der Desorptionspeaks mit zunehmender Temperatur zunimmt und vor allem eine stark verbreiterte Desorption durch die Auflösungsgrenze des DSC nicht vollständig erfasst wird.

#### **4.4.2.2 Aufbau des Messtands**

Die Bestimmung von Adsorptions- bzw. Reaktionswärmen wurde an einem Differential Scanning Calorimeter (DSC111) der Firma Setaram durchgeführt. Dabei handelte es sich um ein Wärmeleitungskalorimeter des Tian-Calvet-Typs, das für den dynamischen Betrieb im Durchfluss ausgelegt ist. Die Gasversorgung erfolgte extern in Kombination mit einem 6-Wege-Ventil mit Probeschleife, das eine exakte Dosierung von Probegasen in den Gasfluss ermöglichte und automatisiert gesteuert werden konnte. Als Pulsgase waren Wasserstoff, Sauerstoff, Propen und CO vorhanden. Das Trägergas Argon wurde vorgereinigt: Über einen sogenannten BTS-Katalysator<sup>[136,137]</sup> (Kupfer(I)oxid) wurden Sauerstoff- und über eine Molekularsiebschüttung<sup>8</sup> Wasserspuren entfernt. Rückschlüsse auf Zersetzungsprodukte oder adsorbiertes Wasser sowie die Überprüfung der Dichtigkeit des Systems ließen sich über ein angeschlossenes Massenspektrometer Omnistar<sup>TM</sup> QS422 der Firma Pfeiffer gewinnen.

Die Steuerung des Temperaturprogramms sowie die Aufzeichnung der Messsignale erfolgte über einen Rechner. Die Kühlung der Messzelle wurde über einen angeschlossenen Kryostaten ermöglicht. Zur Auswertung der Signale diente die Software SETSOFT2000 (Setaram). Zusätzlich wurde eine automatisierte externe Auswertung der Messdaten auf Basis von VBA<sup>TM</sup> und MS Excel<sup>TM</sup> durchgeführt, die die automatisierte Integration des DSC-Signals erlaubte. Nähere Angaben hierzu sind bei Hohmeyer<sup>[131]</sup> zu finden. Da aus Literaturangaben

---

<sup>8</sup> 0,4 nm, Perlform etwa 2 nm Durchmesser, Merck

bekannt ist, dass entstehende Adsorptionswärmen an Gold sehr klein sind und bei Verwendung heutiger Messmethoden am Rande oder unterhalb der Messbarkeit liegen, wurden im Voraus einige Optimierungen an der Messapparatur durchgeführt.

Diese beinhalteten den Tausch von 1/8“-Leitungen aus Edelstahl gegen 1/16“-Leitungen aus Silico-Stahl, die Verringerung des Abstands von dem Reaktor zur MS-Abzweigung, die Installation der Trägergasaufreinigung auch für das Pulsgas Argon, die Neuinstallation und Fixierung der Gasversorgungseinheit, den Einbau von Feinnadelventilen und Schwingungsdämpfern sowie den Einbau eines 2-Kanalschwebekörperdurchflussmessers, eines Drucksensors und eines internen Probeschleifenventils.

Der Umbau des Kalorimeters zielte darauf ab, auch bei kleinen Pulsmengen und den dabei zu erwartenden geringen Adsorptionswärmen scharfe, messbare Signale zu bekommen. Aus diesem Grund wurden die Gaswege im Vergleich zu vorher stark gekürzt, und ab den MFC's wurden lediglich 1/16“ Leitungen aus Silico-Stahl eingesetzt, bei denen die Wandadsorption der Adsorbate geringer ist als bei gewöhnlichen Edelstahlrohren. Die Signale im MS wurden dadurch schärfer, in dem der Abstand vom Quarzglasreaktor zum T-Stück des MS-Schlauch von ca. 40 cm auf 5 cm verringert wurde. Über das zusätzlich eingebaute 2-Kanalrotameter und die Feinnadelventile konnte sichergestellt werden, dass die Gasflüsse über Probe- und Referenzzelle annähernd gleich waren und somit auch bei Verwendung unterschiedlicher Katalysatoren mit verschiedenen Druckverlusten über die Schüttung sowohl bei der Vorbehandlung als auch bei der Messung gleiche Gasflüsse über die Probe geleitet wurden. Der Einbau eines Drucksensors erlaubte die Überwachung des Druckes, der sich jeweils vor der Schüttung aufbaute. Im Anschluss an den Einbau von Schwingungsdämpfern unter dem Kalorimeter wurden auch Gebäudeschwingungen im Labor, die sich zuvor durch Schwankungen der Basislinie bemerkbar gemacht hatten, nicht mehr detektiert. Als Alternative zum 6-Wege-Ventil mit externer Probeschleife wurde auch ein 4-Wege-Ventil mit internem Probeschleifenvolumen von 2  $\mu\text{L}$  instand gesetzt und verwendet. Dieses ermöglichte die genaue Dosierung von 2  $\mu\text{L}$ -Pulsen ohne die vorherige fehlerbehaftete Verdünnung des Adsorptivstromes mit Trägergas mittels MFC. Das Fliessschema des optimierten Kalorimeteraufbaus sowie eine Abbildung des Kalorimetriemessstands wird in Abbildung 29 und Abbildung 30 dargestellt.

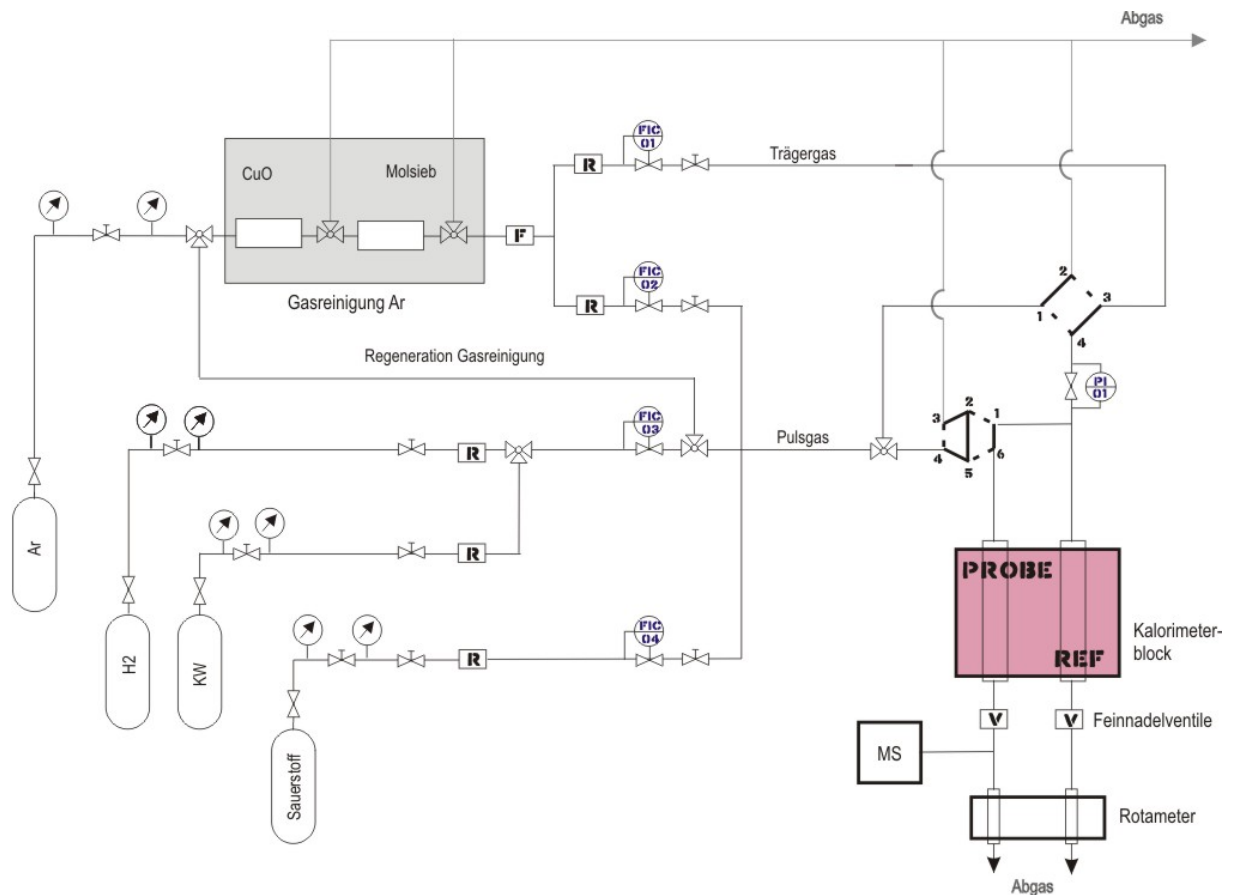


Abbildung 29: Fließschema des optimierten Kalorimetraufbaus.

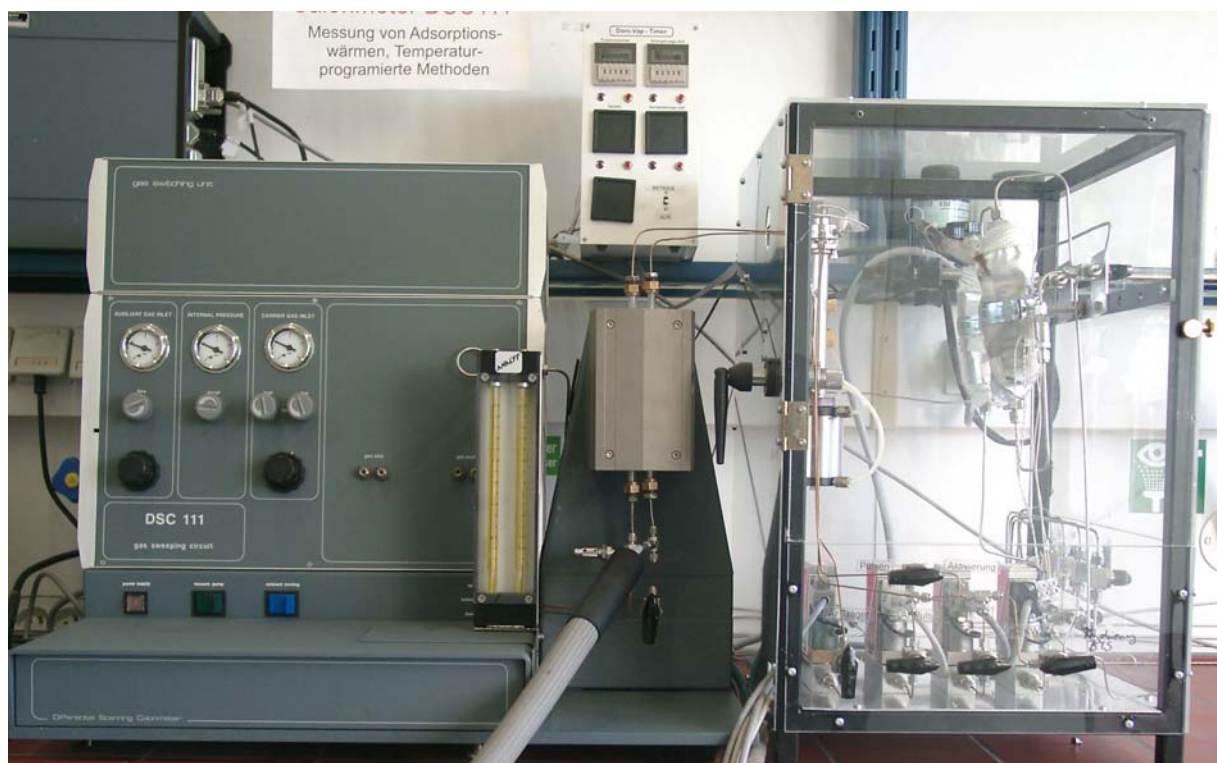


Abbildung 30: Mikrokalometriemessstand inklusive externer Gasversorgung und Rotametern im Anschluss an die Optimierungsmaßnahmen.



#### 4.4.2.3 Versuchsdurchführung

a) Pulsversuche mit O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> oder Propen gegen Inertgas:

Es wurden jeweils 80 mg Katalysatorprobe eingewogen und in das Quarzglasrohr der Probenzelle eingebaut, während die Referenzzelle leer blieb. Vor dem jeweiligen Pulsversuch wurden die Katalysatoren unter Inertgas ( $\dot{v}(\text{Argon})=11,5 \text{ ml/min}$ ) wie folgt ausgeheizt:  $20 \text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow{10\text{K/min}} 200 \text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow{5\text{h}} 200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Das Pulsexperiment wurde bei 200 °C durchgeführt. Die Ventile des 2-Kanalrotameters wurden dabei so eingestellt, dass über die Proben- und Referenzzelle gleiche Volumenströme flossen. Während des Experiments wurde die Probeschleife mit 11,2 ml/min des Adsorptivgases gespült und alle 15 min ein Puls aufgegeben. Das Probeschleifenvolumen betrug 2 µL. Die Auswertung der Daten erfolgte über die von Setaram mitgelieferte Software OPUS Setsoft 2000.

b) Bestimmung von Reaktionswärmen

Es wurden jeweils 80 mg Probe der Kornfraktion  $d_K=0,2\text{-}0,5 \text{ mm}$  Durchmesser eingewogen und in das Quarzglasrohr der Probenzelle überführt, während die Referenzzelle leer blieb. Die Ventile des 2-Kanalrotameters wurden so eingestellt, dass über die Proben- und Referenzzelle gleiche Volumenströme flossen. Vor dem jeweiligen Pulsversuch wurde der Katalysator unter Eduktgasgemisch (Ar/Propen/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>= 7/1/1/1, GHSV=9000 ml/(h·g)) vorbehandelt ( $20 \text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow{1,45\text{K/min}} \text{Reaktionstemperatur} \xrightarrow{1\text{h}} \text{Reaktionstemperatur}$ ; Reaktionstemperaturen je nach Experiment 125 °C und 200 °C). Im Anschluss an die Vorbehandlung wurde das entsprechende Gasgemisch eingestellt, und es wurden 90 min lang die entstehenden Reaktionswärmen gemessen.



## 5 Ergebnisse und Diskussion

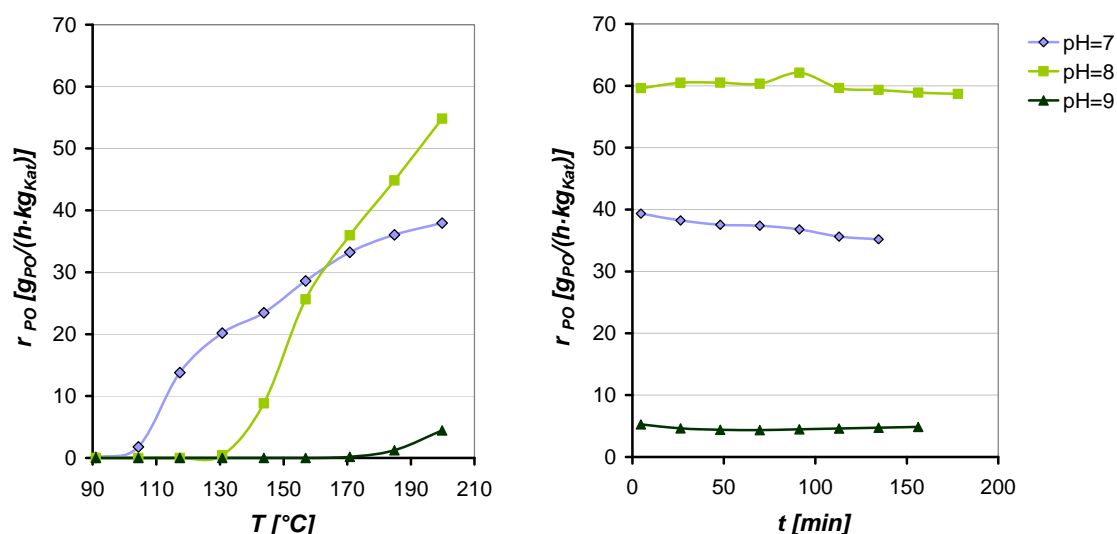
### 5.1 Einfluss der Katalysatorpräparation auf die PO-Synthese

#### 5.1.1 Einleitung

Wie bereits in Kapitel 2.5 dargestellt wurde, ist die Präparation von Goldkatalysatoren keineswegs trivial und erfordert vom Experimentator einiges an Erfahrung. Innerhalb einer Reihe von Vorversuchen zur Präparation zeigten Au/TS-1-Katalysatoren, die über Fällung präpariert wurden, im Einklang mit der Literatur<sup>[126]</sup> die höchsten Aktivitäten und Selektivitäten. Katalysatoren, die nach der von Delannoy et al. publizierten IW-NH<sub>3</sub>-Methode<sup>[121]</sup> präpariert wurden, bei der im Anschluss an die trockene Imprägnierung des TS-1-Trägers mit einer Lösung der Goldvorläuferverbindung ein Waschschriff mit Ammoniaklösung folgt, zeigten nur eine geringe Aktivität. Die einzelnen Fällungsmethoden unterscheiden sich beispielsweise durch die verwendete H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>-Konzentration, über den pH-Wert der Fällung oder in der Vorgehensweise beim Waschen (vgl. Auflistung der Präparationsparameter, Anhang, Tabelle 28). Von den verwendeten Fällungsmethoden führte die Vorgehensweise von Taylor et al.<sup>[38]</sup> zu den aktivsten Katalysatoren. Bei dieser Methode wird in Wasser gelöste Tetrachlorogoldsäure vorgegeben, die entsprechende Menge an Träger hinzugegeben und der pH-Wert mittels einer wässrigen Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung eingestellt. Da aus Arbeiten von Moreau et al.<sup>[105,112]</sup> bekannt ist, dass dem pH-Wert der Fällung eine große Bedeutung zukommt, wurde er in der vorliegenden Arbeit mit Hilfe eines Titrators eingestellt und anschließend konstant gehalten, während er laut Literaturangabe<sup>[38]</sup> lediglich am Anfang der Reaktion eingestellt wird. Aufgrund der Ergebnisse in Kapitel 5.1.2 wurde in den folgenden Versuchen abweichend zur Literatur ein pH-Wert von 8 als Standard gewählt. Der Katalysator wurde anschließend in der Standardpräparation analog der Vorschrift (vgl. Kapitel 4.2.2) einmal mit 50 ml H<sub>2</sub>O/g<sub>Kat</sub> gewaschen, bei RT im Vakuum getrocknet und in-situ unter Reaktionsgasgemisch durch langsames Aufheizen von RT auf 200 °C innerhalb von 5 h vorbehandelt. Ausgehend von dieser Methode sollte durch die im Folgenden dargestellte Variation ausgewählter Parameter geklärt werden, welche Bedeutung einzelnen Parametern in der Synthese von aktiven Au/TS-1-Katalysatoren für die PO-Synthese zukommt.

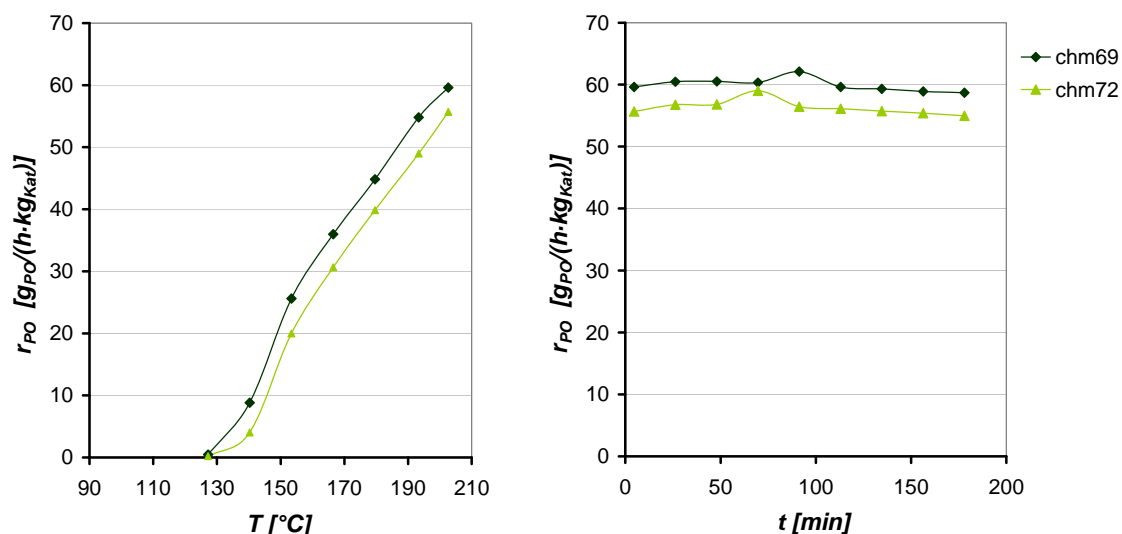
### 5.1.2 Einfluss des pH-Wertes

Bei einer Variation des pH-Wertes der Fällung von 7-9 stellte sich im anschließenden Katalyseversuch für den verwendeten Träger TS-1(ENI) ein pH-Wert von 8 als optimal heraus. Dies wird anhand der PO-Bildungsraten der präparierten 10Au/TS-1-DP- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -D-TRTV-Katalysatoren in Abbildung 31 dargestellt.

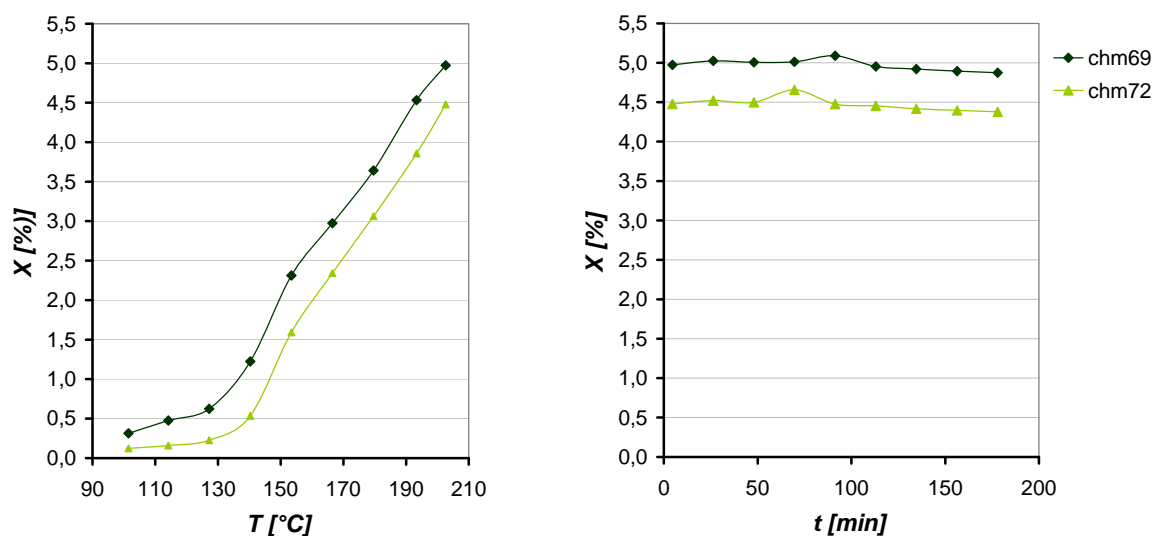


**Abbildung 31:** Entwicklung der PO-Bildungsraten mit steigender Temperatur (RT  $\xrightarrow{5\text{h}}$  200 $^{\circ}\text{C}$ , links) und mit zunehmender Reaktionszeit bei 200  $^{\circ}\text{C}$  (rechts) für drei 10Au/TS-1-DP- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -D-TRTV-Katalysatoren, die bei unterschiedlichen pH-Werten (pH=7, pH=8 und pH=9) präpariert wurden. Reaktionsbedingungen: 300 mg Katalysatoreinwaage,  $\text{N}_2/\text{Propen}/\text{O}_2/\text{H}_2=7/1/1/1$  mit 23,3 mL/min  $\text{N}_2$  und je 3,3 mL/min Propen,  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2$ .

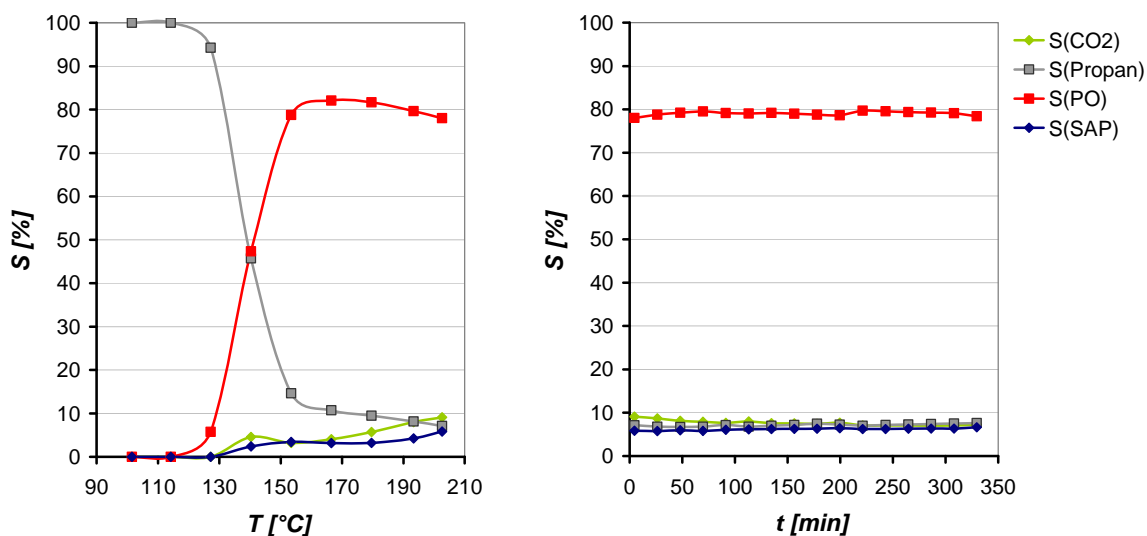
Bei Wiederholung der Fällung bei einem pH-Wert von 8 konnte die Reproduzierbarkeit der Synthese belegt werden. Auch wenn der Katalysator „chm72“ mit 55  $\text{g}_{\text{PO}}/(\text{h} \cdot \text{kg}_{\text{Kat}})$  und 4,5 % bei 200  $^{\circ}\text{C}$  etwas niedrigere Bildungsraten und Propenumsätze als der Katalysator chm69 mit 60  $\text{g}_{\text{PO}}/(\text{h} \cdot \text{kg}_{\text{Kat}})$  und 5 % Propenumsatz aufweist, sind diese im Rahmen des Fehlers vergleichbar (Abbildung 32 und Abbildung 33). Der in Abbildung 34 für die Charge „chm72“ dargestellte Selektivitätsverlauf wurde für beide Katalysatorchargen gefunden.



**Abbildung 32:** Entwicklung der PO-Bildungsraten mit steigender Temperatur (RT  $\xrightarrow{5h}$  200 $^{\circ}C$ , links) und mit zunehmender Reaktionszeit bei 200  $^{\circ}C$  (rechts) für zwei unterschiedliche Chargen „chm69“ und „chm72“ des Katalysators 10Au/TS-1-DP- $Na_2CO_3$ -D-TRTV, die bei pH=8 gefällt wurden. Reaktionsbedingungen: 300 mg Katalysatoreinwaage,  $N_2/Propen/O_2/H_2=7/1/1/1$  mit 23,3 ml/min  $N_2$  und je 3,3 ml/min Propen,  $O_2$  und  $H_2$ .



**Abbildung 33:** Entwicklung des Umsatzes in der PO-Synthese mit steigender Temperatur (RT  $\xrightarrow{5h}$  200 $^{\circ}C$ , links) und mit zunehmender Reaktionszeit bei 200  $^{\circ}C$  (rechts) für den Katalysator 10Au/TS-1-DP- $Na_2CO_3$ -D-TRTV-chm72. Reaktionsbedingungen: 300 mg Katalysatoreinwaage,  $N_2/Propen/O_2/H_2=7/1/1/1$  mit 23,3 ml/min  $N_2$  und je 3,3 ml/min Propen,  $O_2$  und  $H_2$ .



**Abbildung 34:** Entwicklung der Selektivitäten in der PO-Synthese mit steigender Temperatur (RT  $\xrightarrow{5h}$  200 °C, links) und mit zunehmender Reaktionszeit bei 200 °C (rechts) für den Katalysator 10Au/TS-1-DP-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-D-TRTV-chm72. S(SAP-Summe andere Produkte) entspricht der Summe der Selektivitäten zu Ethanal, Acrolein, Propanal, Aceton, 1-, und 2-Propanol. Reaktionsbedingungen: 300 mg Katalysatoreinwaage, N<sub>2</sub>/Propen/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>= 7/1/1/1 mit 23,3 ml/min N<sub>2</sub> und je 3,3 ml/min Propen, O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>.

Innerhalb des Versuchszeitraumes kam es zu keiner nennenswerten Desaktivierung, obwohl die Katalysatoren teilweise über 5 h lang bei 200 °C getestet wurden. Dies ist insofern bemerkenswert, als die schnelle Desaktivierung innerhalb weniger Stunden eines der Haupthindernisse für den industriellen Einsatz von Goldkatalysatoren ist. Vor allem im Falle von TiO<sub>2</sub>-basierten Goldkatalysatoren verlieren die Katalysatoren innerhalb der ersten ein bis zwei Stunden ihre komplette Aktivität. Dieser Einbruch ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen.<sup>[25,47,138]</sup> Der Einsatz von titanhaltigen SiO<sub>2</sub>-Trägern stellt demgegenüber eine Verbesserung dar, ist jedoch auch keine Garantie für eine hohe Katalysatorstabilität. So berichteten beispielsweise Uphade et al., dass der Katalysator 12Au/Ti-MCM-48 innerhalb der ersten Stunde durch einen Umsatzeinbruch von ungefähr 5,5 % auf 3 % knapp die Hälfte seiner Aktivität einbüßte.<sup>[113]</sup>

Beim Vergleich der bei pH=7, pH=8 und pH=9 präparierten Katalysatoren wies der Katalysator 10Au/TS-1-pH=8 bei 200 °C sowohl den höchsten Propenumsatz von 4,5 % als auch die höchste PO-Selektivität von 84,6 % auf (Tabelle 9).

**Tabelle 9:** Umsätze und Selektivitäten für drei 10Au/TS-1-DP-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-D-TRTV-Katalysatoren, die bei unterschiedlichen pH-Werten präpariert wurden. Reaktionsbedingungen: 300 mg Katalysatoreinwaage, N<sub>2</sub>/Propen/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>=7/1/1/1 mit 23,3 ml/min N<sub>2</sub> und je 3,3 ml/min Propen, O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>, T<sub>Reaktor</sub>=200 °C, t<sub>Probenahme</sub>=70 min, PO-Propylenoxid, Pn-Propan, Et-Ethanal, Pr-Propanal, Ac-Aceton, SAP= Summe der Selektivitäten von Acrolein, 1- und 2-Propanol. Ergebnisse wurden blindumsatzkorrigiert.

Katalysator	Au-Gehalt (ICP) [Ma.%]	Umsatz [%]		Selektivitäten [%]							H <sub>2,eff.</sub> [%]	TOF [mol <sub>PO</sub> / (mol <sub>Au</sub> ·s)]
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>	PO	CO <sub>2</sub>	Pn	Et	Pr	Ac	SAP		
10Au/TS-1-DP-Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -D-TRTV-												
pH=7	0,136	3,5	34	68,3	13,3	0,6	2,8	10,5	3,6	1,0	7	0,027
pH=8	0,050	4,5	19	84,6	9,0	0,1	1,7	3,6	0,8	0,2	21	0,116
pH=9	0,020	0,8	7	33,0	4,9	57,9	1,2	2,1	1,0	0,0	4	0,020

Im Vergleich dazu zeigte der bei pH=7 gefällte Katalysator mit 3,5 % einen leicht verminderten Umsatz und auch die PO-Selektivität fiel mit 68,3 % geringer aus. Stattdessen stieg die CO<sub>2</sub>-Selektivität von 9 % auf 13,3 %, und es bildete sich vermehrt Propanal und Aceton. Mit 34 % wurde im Vergleich zu 19 % ein größerer Anteil an Wasserstoff direkt zu Wasser oxidiert, wodurch die Wasserstoffeffektivität minimiert wurde. Vergleicht man dagegen die Ergebnisse des bei pH=8 und des bei pH=9 gefällten Katalysators, so fällt vor allem der starke Umsatzeinbruch von 4,5 % auf 0,8 % auf. Gleichzeitig zeigte der bei pH=9 gefällte Katalysator auch eine stark verminderte PO-Selektivität und gleichzeitig einen starken Anstieg der Propanselektivität. Innerhalb der Fällungsreihe von pH=7 bis pH=9 sank mit zunehmendem pH-Wert der Anteil an CO<sub>2</sub> im Produktgasgemisch, während der Anteil an Ethanal und Propanal zunahm. Sowohl die H<sub>2</sub>-Effektivität als auch die PO-Bildungsrate zeigten die höchsten Werte bei einer Fällung bei pH=8.

Ein direkter Vergleich dieser Ergebnisse mit Literaturergebnissen (Tabelle 10) ist zwar schwierig, da sich einerseits die jeweils eingesetzten titanhaltigen SiO<sub>2</sub>-Trägermaterialien stark in ihren Eigenschaften unterscheiden und andererseits die resultierenden Katalysatoren bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen wie beispielsweise unterschiedlicher Temperatur und Raumgeschwindigkeit (S.V.) getestet wurden, aber er ermöglicht trotzdem eine Einordnung der Ergebnisse. Die bisher höchste Bildungsrate zu PO in der Gasphasenpropenepoxidierung an Goldkatalysatoren wurde mit 134 g<sub>PO</sub>/(h·kg<sub>Kat</sub>) von Cumaranatunge und Delgass<sup>[139]</sup> für einen 0,081Au/TS-1-Katalysator (Nr. 19) publiziert, dessen TS-1-Träger allerdings im Vorfeld der Fällung mit NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> vorbehandelt worden war. Sieht man von den Katalysatoren ab, bei denen zusätzliche Promotoren eingesetzt wurden (Katalysatoren Nr. 17-20), so wurden die höchsten Bildungsraten zu PO von Taylor et al.<sup>[38]</sup> mit 116 g<sub>PO</sub>/(h·kg<sub>Kat</sub>) (Nr. 16) und kürzlich von Lu et al.<sup>[92]</sup> mit 94 g<sub>PO</sub>/(h·kg<sub>Kat</sub>) (Nr. 14)

publiziert. Der größte Anteil von Katalysatoren aus Publikationen zeigt jedoch PO-Bildungsraten, die weit unterhalb dieser Werte bei maximal 40-60 g<sub>PO</sub>/(h·kg<sub>Kat.</sub>) liegen. Sieht man also von den wenigen Beispielen von Katalysatoren mit herausragend hohen PO-Bildungsraten ab, so liegt eine Bildungsrate von 60 g<sub>PO</sub>/(h·kg<sub>Kat.</sub>), wie sie für den Katalysator 10Au/TS-1-pH=8 bei einem Umsatz von 4,5 % und einer PO-Selektivität von 84,6 % (Abbildung 31 und Tabelle 9) erzielt wurde, in einem vergleichsweise sehr guten Bereich.

Neben der PO-Bildungsrate ist die Wasserstoffeffektivität von enormer Bedeutung für die Wirtschaftlichkeit dieser Reaktion. Basierend auf einer groben Schätzung zur Kommerzialisierung der Gasphasenpropenepoxidierung setzten sich Sinha et al. einen Propenumsatz von 10 % bei einer PO-Selektivität von 90 % und einer Wasserstoffeffektivität von 50 % als Ziel.<sup>[44]</sup> In vielen publizierten Untersuchungen wurde der Wasserstoffumsatz nicht direkt gemessen, so dass die Wasserstoffeffektivität nicht berechnet werden konnte oder lediglich durch Berechnung über den Sauerstoffumsatz grob abgeschätzt wurde. So ist die Angabe einer Wasserstoffeffektivität von  $(40 \pm 20) \%$  von Taylor et al.<sup>[38]</sup> aufgrund des hohen Fehlerbereichs nicht sehr aussagekräftig. Die Wasserstoffeffektivitäten der in Tabelle 9 ausgewählten Katalysatoren von Sinha et al.<sup>[44]</sup> fallen mit bis zu 41 % sehr hoch aus. In der Originalliteraturstelle betrug die niedrigste angegebene Wasserstoffeffektivität 4,1 %, während sie für den Großteil der Katalysatoren zwischen 25 % und 35 % lag. Die Wasserstoffeffektivität für den in dieser Arbeit vorgestellten Katalysator 10Au/TS-1-pH=8 (Tabelle 9) fiel mit 21 % etwas geringer aus. Vergleicht man die Katalysatoren dagegen über die Turnover frequency (TOF), also die Anzahl der gebildeten PO-Moleküle pro Au-Aktivzentrum und Zeit, so waren mit einer TOF von 0,116 s<sup>-1</sup> die Aktivzentren des Katalysators 10Au/TS-1-pH=8 besonders aktiv. Von den Vergleichskatalysatoren aus der Literatur setzten lediglich die Aktivzentren des bereits erwähnten Katalysators 0,05Au/TS-1(36) (Nr. 16) mehr PO-Moleküle pro Zeiteinheit frei.

**Tabelle 10:** Literaturergebnisse für Goldkatalysatoren auf der Basis titanhaltiger SiO<sub>2</sub>-Träger in der PO-Synthese. Nomenklatur der Katalysatoren xAu/Träger (x-resultierender Au-Gehalt [Ma.%], xAu/Träger (x-nomineller Au-Gehalt [Ma.%]).

Nr. Katalysator	T <sub>Reaktor</sub>	SV	X <sub>Propen</sub>	S <sub>PO</sub>	X <sub>H<sub>2</sub></sub>	r <sub>PO</sub>	TOF	H <sub>2,eff.</sub>	Lit.
	[°C]	[ml/(g <sub>Kat</sub> ·h)]	[%]	[%]	[%]	[g <sub>PO</sub> / (h·kg <sub>Kat</sub> )]	[mol <sub>PO</sub> / (mol <sub>Au</sub> ·s)]	[%]	
1 16Au/Ti-MCM-48	100	4000	3	92	21,8	29 <sup>d</sup>	-	-	[113]
2 0,3 (±1)Au/TS-1	150	4000	1,1	79	18,8	9 <sup>d</sup>	-	-	[52]
3 Au/Ti/SiO <sub>2</sub> (nicht porös)	150	4000	0,76	81	23	6 <sup>d</sup>	0,002 <sup>d</sup>	-	[114]
4 Au/Ti-/SiO <sub>2</sub> (mesoporös)	160	4000	5	91	14,1	45 <sup>d</sup>	-	33	[44]
5 Au/Ti-/SiO <sub>2</sub> (mesoporös)	160	4000	2,2	96	7,7	21 <sup>d</sup>	-	41	[44]
6 0,07Au/Ti-TUD	150	7000	0,9	99	4,7	16	0,022 <sup>d</sup>	17	[140]
7 8Au/TS-1	200	4000	0,6	4	-	0 <sup>d</sup>	-	-	[126]
8 1Au/TS-1	200	6600	2	50	-	16 <sup>d</sup>	-	-	[24]
9 1Au/TS-1	150	6600	1,1	95	-	17 <sup>d</sup>	-	-	[24]
10 0,06Au/TS-1_48_162	140	7000	1,4	60	-	13 <sup>d</sup>	0,020 <sup>d</sup>	-	[110]
11 0,015Au/TS-1 (1,73)	200	7000	-	-	-	17	0,107	-	[139]
12 0,06Au/TS-1_48_162	200	7000	4,1	54	-	34 <sup>d</sup>	0,054 <sup>d</sup>	-	[110]
13 0,25Au/TS-1_36_174	200	7000	5,9	60	-	55 <sup>d</sup>	0,021 <sup>d</sup>	-	[110]
14 0,09Au/TS-1_170	200	7000	6,7	78,1	63,8	95	0,099 <sup>d</sup>	-	[92]
15 0,04Au/TS-1(500)	200	7000	3	61	-	28 <sup>d</sup>	0,067 <sup>d</sup>	40 (± 20)	[38]
16 0,05Au/TS-1(36)	200	7000	8,8	81	-	116	0,218 <sup>d</sup>	40 (± 20)	[38]
17 Au/Ti/SiO <sub>2</sub> <sup>a</sup> (mesoporös)	160	4000	9,8	90,3	22,3	93	-	27	[44]
18 0,058Au/TS-1 <sup>b</sup>	200	7000	5	83	-	76	0,123 <sup>d</sup>	-	[139]
19 0,081Au/TS-1 <sup>b</sup>	200	7000	-	-	-	134	0,156 <sup>d</sup>	30	[139]
20 0,33Au/PCTS-1(28) <sup>c</sup>	200	7000	9,7	87	-	132	0,038 <sup>d</sup>	10±5	[141]

**a** Silylierung des Trägers, BaNO<sub>3</sub>-Promotor, **b** NH<sub>4</sub>CO<sub>3</sub>-Vorbehandlung des Trägers, **c** Modifizierung des Trägers mit Carbon Pearls **d** aus den vorhandenen Daten berechnet.

In der Literatur variieren die Angaben über den optimalen pH-Wert der Fällung bei SiO<sub>2</sub>-basierten, titanhaltigen Trägern zwischen 7 und 9. So fanden Uphade et al. für einen Au/Ti-MCM-48-Katalysator in einer Variation von pH=6 bis pH=8 für einen pH-Wert der Fällung von 7 einen maximalen Propenumsatz und eine maximale PO-Bildungsrate in der

anschließenden PO-Synthese.<sup>[113]</sup> Dies führten sie auf die bei pH=7 statt pH=6 höhere Au-Dispersität bei einer für den Träger geeigneten Goldbeladung zurück. Bei einer Untersuchung des Einflusses von dem pH-Wert der Fällung und der Goldkonzentration auf die Aktivität von Au/TS-1-Katalysatoren von Yap et al. stellte sich dagegen ein pH-Wert von 9 als optimal heraus.<sup>[110]</sup> In der vorliegenden Arbeit wurde dagegen ein optimaler pH-Wert von 8 für den Katalysator 10Au/TS-1-DP-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-D-TRTV gefunden (Tabelle 9), der somit zwischen den berichteten Literaturwerten liegt. Dabei muß allerdings berücksichtigt werden, dass Yap et al. laut Vorschrift den pH-Wert lediglich am Anfang der Reaktion einstellten, während er in den hier vorgestellten Versuchen über die gesamte Versuchsdauer konstant gehalten wurde. Im Laufe der Reaktion hydrolysiert die Tetrachlorogoldsäure, verbraucht OH<sup>-</sup>-Ionen und der pH-Wert nimmt ab, sofern er nicht über die gesamte Reaktionszeit durch Zugabe einer Base konstant gehalten wird. Der pH-Wert am Ende der Fällung wurde von Yap et al.<sup>[110]</sup> nicht angegeben, wird aber zu geringeren Werten verschoben sein. Laut Moreau et al.<sup>[105,112]</sup> ist es jedoch gerade der pH-Wert am Ende der Reaktion, der die Eigenschaften wie z.B. die Größe der Goldpartikel bestimmt. Dieser pH-Wert am Ende der Fällung liegt bei Yap et al.<sup>[110]</sup> und den in der vorliegenden Arbeit bei pH=8 gefällten Katalysatoren folglich in einem ähnlichen Größenbereich.

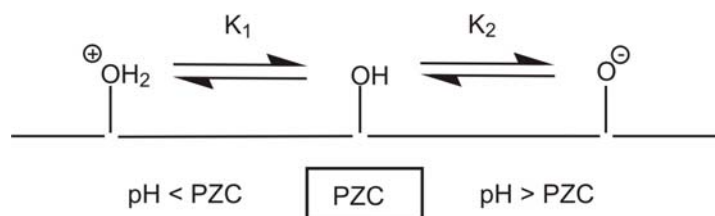
Insgesamt stellt sich die Frage, welche Größen vom pH-Wert während der Fällung beeinflusst werden und warum verschiedene Gruppen bei unterschiedlichen pH-Werten maximale PO-Bildungsgeschwindigkeiten erzielen.

Die Untersuchung der 10Au/TS-1(ENI)-DP-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-D-TRTV-Katalysatoren (1-3) über ICP-OES (Tabelle 9) zeigte, dass der resultierende Goldgehalt mit steigendem pH-Wert während der Auffällung sinkt. Dies steht im Gegensatz zu den Ergebnissen von Yap et al.,<sup>[110]</sup> die zu dem Ergebnis kamen, dass die Goldbeladung mit steigendem pH-Wert ansteigt. Dem widerspricht jedoch die Tatsache, dass die Wahl des pH-Wertes Auswirkungen auf die Ladung der Trägeroberfläche während der Fällung hat. Der „point of zero charge“ (PZC) gibt den pH-Wert an, bei dem die Gesamtladung der Trägeroberfläche Null beträgt (Abbildung 35). Ist der pH-Wert kleiner als der PZC, wird ein Teil der Hydroxylionen des Trägers protoniert, was zu einer positiven Gesamtladung der Oberfläche führt. Lee et al. bestimmten den PZC von TS-1 über die Messung des isoelektrischen Punktes (IEP<sup>9</sup>) zu PZC=2-3<sup>[142]</sup>.

<sup>9</sup> Der IEP ist der pH-Wert, bei dem das Zetapotential Null beträgt und sich demzufolge die Partikel in einem elektrischen Feld nicht mehr bewegen. Wenn keine spezifische Adsorption vorliegt, also keine anderen Ionen als H<sup>+</sup> und OH<sup>-</sup> vorhanden sind, entspricht der IEP dem PZC.



Unter den gewählten Auffällungsbedingungen, nämlich pH-Werten zwischen 7 und 9, ist der pH-Wert größer als der PZC von TS-1. Ein Teil der Hydroxylgruppen liegt somit deprotoniert vor und trägt damit zu einer negativen Gesamtladung der Trägeroberfläche bei.

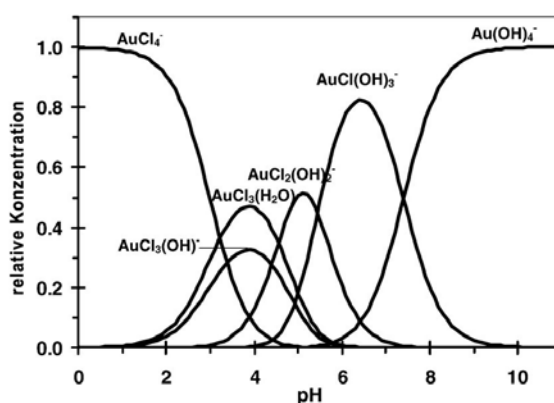


**Abbildung 35:** (De-) Protonierungsgleichgewichte an Hydroxylgruppen tragenden Oberflächen.<sup>[107]</sup>

Die mit zunehmender Differenz zwischen PZC und pH-Wert steigende negative Ladung führt gleichzeitig zu einer zunehmenden elektrostatischen Abstossung zwischen Trägeroberfläche und Au-Vorläufer-Anionen. Dies ist der Grund für den abnehmenden Goldgehalt bei steigendem pH-Wert. Dabei ist erwähnenswert, dass sich der PZC von Titansilikaliten mit steigendem Titangehalt zu höheren Werten verschiebt, da dies erklärt, weshalb für unterschiedliche Trägermaterialien der optimale pH-Wert der Fällung durchaus variieren kann.

Wie beim Vergleich der Ergebnisse bei 200 °C der bei pH=7, pH=8 und pH=9 präparierten und in der PO-Synthese getesteten Katalysatoren deutlich wird, führt allein ein höherer Anteil des Aktivmetalls Gold nicht zwangsläufig zu einer besseren Performance (Tabelle 9). Nicht nur der Umsatz, sondern auch die PO-Selektivität fällt für den bei pH=7 gefällten Katalysator mit 68,3 % geringer aus als für den bei pH=8 gefällten Katalysator mit 84,6 %, obwohl letzterer den höheren Metallgehalt besitzt. Gleichzeitig sinkt die CO<sub>2</sub>-Selektivität von 13,3 % auf 4,9 % bei einer Zunahme des pH-Wertes von 7 auf 9. Wie in Kapitel 2.4.3 beschrieben wurde, spielt für die Aktivität von Goldkatalysatoren unter anderem auch die Partikelgröße und Morphologie eine Rolle. So wurde beispielsweise im Falle von TiO<sub>2</sub> ab einer mittleren Partikelgröße von 5 nm zuerst ein Anstieg der Totaloxidation und bei weiterer Partikelgrößenzunahme eine Abnahme der Gesamtaktivität festgestellt.<sup>[8,11]</sup> Bond und Moreau<sup>[112]</sup> fanden bei steigenden pH-Werten der Fällung für das Trägermaterial TiO<sub>2</sub> einen abnehmenden Partikeldurchmesser, sobald der pH-Wert größer als der PZC des Trägermaterials war. So detektierten sie über TEM für einen pH-Wert der Fällung von 6 einen mittleren Partikeldurchmesser von 10 nm, während dieser bei einem pH-Wert der Fällung von 9 lediglich 2 nm betrug. Dies lässt sich einerseits über den höheren resultierenden Goldgehalt

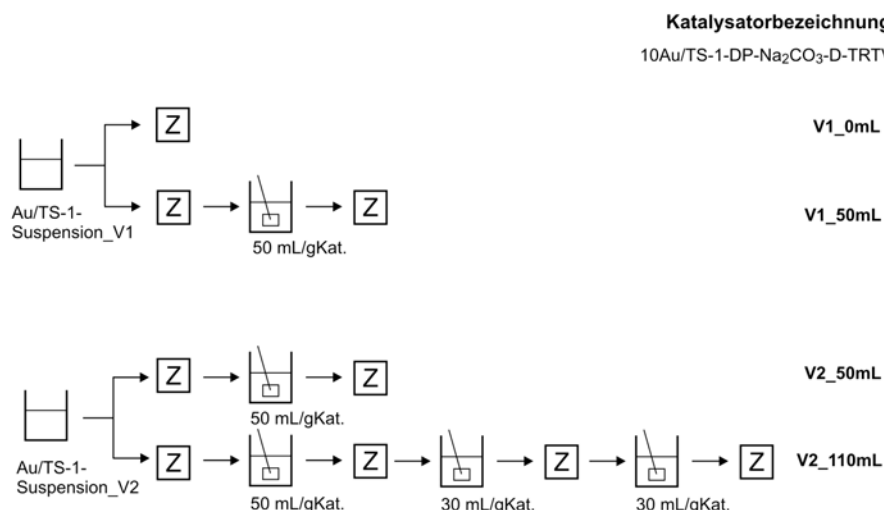
bei niedrigeren pH-Werten der Fällung erklären. Ausserdem wird der höhere Chloridgehalt der sich abscheidenden Goldspezies für den Anstieg der Partikelgrößen bei niedrigeren pH-Werten verantwortlich gemacht. So beschrieben sowohl Uphade et al. nach Modifizierung eines Au/Ti-MCM-41-Katalysators mit  $\text{CsCl}^{[90]}$  als auch Ivanova et al. im Falle von Au/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren<sup>[143]</sup> eine Zunahme der Partikelgröße mit steigendem Chloridgehalt. Der Grund für einen abnehmenden Chloridgehalt bei zunehmendem pH-Wert liegt in der Abhängigkeit der Hydrolyse der Tetrachlorogoldsäure vom pH-Wert (Abbildung 36). So sind die Goldkomplexe in Lösung erst ab einem pH-Wert von 8 weitgehend chloridfrei. Somit führte beim Katalysator 10Au/TS-1(ENI)-DP- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -D-pH-7 sehr wahrscheinlich neben dem höheren Metallgehalt der bei pH=7 höhere Chloridgehalt zu größeren durchschnittlichen Partikelgrößen und bedingte eine Abnahme der Gesamtaktivität und eine Zunahme der Totaloxidationsprodukte.



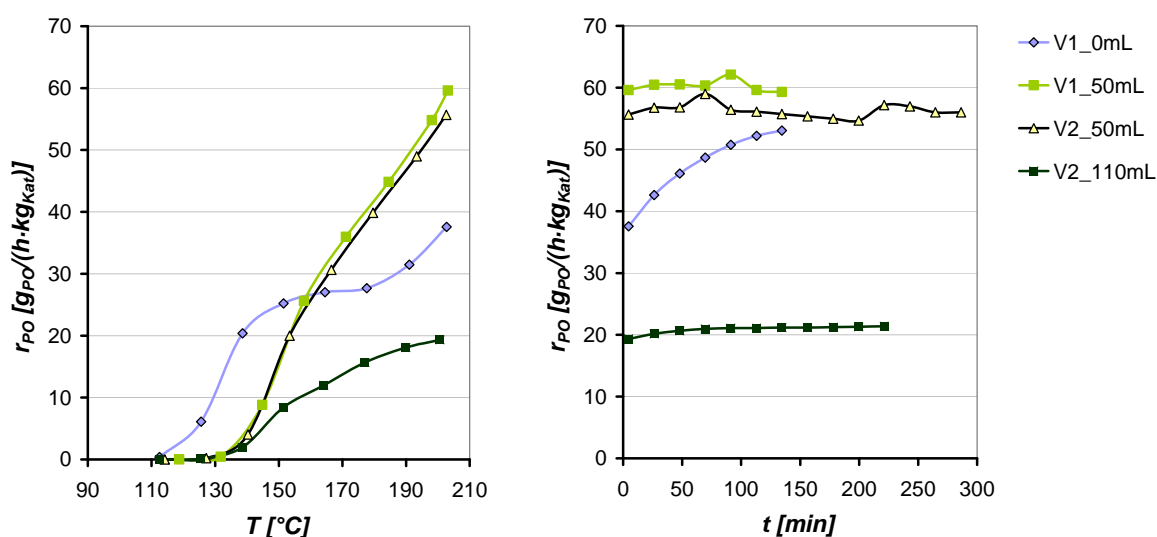
**Abbildung 36:** Abhängigkeit der Hydrolyse der Tetrachlorogoldsäure vom pH-Wert.<sup>[105]</sup>

### 5.1.3 Einfluss der Waschprozedur

Es wurden zwei Versuche zum Einfluss des Waschens bei der Präparation von 10Au/TS-1-DP- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -D-TRTV-Katalysatoren durchgeführt. Im ersten Präparationsversuch wurde die Hälfte des abzentrifugierten Katalysators überhaupt nicht gewaschen (V1\_0ml), während die andere Hälfte mit 50 ml destilliertem Wasser pro Gramm Katalysator gewaschen wurde (V1\_50ml). Im zweiten Präparationsversuch wurde die gesamte Menge mit 50 ml destilliertem Wasser pro Gramm Katalysator gewaschen (V2\_50ml), und die Hälfte davon wurde anschließend zusätzlich zweimal mit je 30 ml destilliertem Wasser gewaschen (V2\_110ml) (Abbildung 37). Das Ergebnis der Aktivitäten ist in Abbildung 38 zu sehen.



**Abbildung 37:** Unterschiedliche Vorgehensweise beim Waschen der Katalysatoren 10Au/TS-1-DP-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-D-TRTV-V1 und -V2, Z-Zentrifugieren (10 min, 6000 rpm).



**Abbildung 38:** Entwicklung der PO-Bildungsraten mit steigender Temperatur (RT  $\xrightarrow{5h}$  200 °C, links) und mit zunehmender Reaktionszeit bei 200 °C (rechts) für zwei 10Au/TS-1-Katalysatoren, die jeweils im Anschluss an die Präparation in zwei Fraktionen geteilt und unterschiedlich häufig gewaschen wurden (vgl. Abbildung 37). Reaktionsbedingungen: 300 mg Katalysatoreinwaage, N<sub>2</sub>/Propen/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>=7/1/1/1 mit 23,3 ml/min N<sub>2</sub> und je 3,3 ml/min Propen, O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>.

Die einmal gewaschenen Katalysatoren zeigten in etwa gleiche PO-Bildungsraten. Der ungewaschene Katalysator V1\_0ml zeigte eine längere Aktivierungsphase, erreichte dann aber ähnlich hohe Umsätze und Selektivitäten wie die jeweils einmal gewaschenen Katalysatoren V1\_50ml und V2\_50ml. Gegen Versuchsende hatte er jedoch noch nicht den

stationären Zustand erreicht, und es wurde geringfügig mehr CO<sub>2</sub> als Nebenprodukt gebildet. Im Vergleich war der dreimal gewaschene Katalysator deutlich inaktiver. Seine PO-Bildungsrate betrug bei 200 °C nur 1/3 der Bildungsrate des einmal gewaschenen Katalysators. Dies ist auf eine starke Abnahme des Umsatzes von 4,1 % auf 1,5 % zurückzuführen (Tabelle 11).

**Tabelle 11:** Umsätze und Selektivitäten für drei 10Au/TS-1-DP-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-D-TRTV-Katalysatoren, die auf unterschiedliche Weise gewaschen wurden. Reaktionsbedingungen: 300 mg Katalysatoreinwaage, N<sub>2</sub>/Propen/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>=7/1/1/1 mit 23,3 ml/min N<sub>2</sub> und je 3,3 ml/min Propen, O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>, T<sub>Reaktor</sub>=200 °C, t<sub>Probenahme</sub>=130 min. PO-Propylenoxid, Pn-Propan, Et-Ethanal, Pr-Propanal, Ac-Aceton, SAP: Summe der Selektivitäten von Acrolein, 1- und 2-Propanol. Ergebnisse wurden blindumsatzkorrigiert.

Katalysator	Au-Gehalt (ICP) [Ma.%]	Umsatz [%]		Selektivitäten [%]							H <sub>2,eff.</sub> [%]	TOF [mol <sub>PO</sub> / (mol <sub>Au</sub> ·s)]
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>	PO	CO <sub>2</sub>	Pn	Et	Pr	Ac	SAP		
10Au/TS-1-DP-Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -D-TRTV-												
V1_0ml	-	4,0	32	81,2	11,7	0,5	1,7	3,6	0,9	0,4	10	-
V1_50ml	0,050	4,5	19	84,6	9,0	0,1	1,7	3,6	0,8	0,2	21	0,116
V2_50ml	0,050	4,1	20	85,0	8,1	0,2	1,7	3,9	0,8	0,3	18	0,105
V2_110ml	0,043	1,5	12	86,5	6,4	0,4	1,6	4,3	0,9	0,0	10	0,046

In der Literatur wird häufig angeführt, dass sorgfältiges Waschen notwendig sei, um das Chlorid der Vorläuferverbindung vollständig zu entfernen.<sup>[104]</sup> Die in der vorliegenden Arbeit gezeigten Ergebnisse zeigen jedoch, dass zu sorgfältiges Waschen im Falle von Au/TS-1-Katalysatoren abträglich ist. Damit decken sie sich mit den Ergebnissen von Sinha et al., die auch eine abnehmende Aktivität mit zunehmendem Waschen bei der Auffällung von Gold auf Titansilikalite festgestellt haben. Sinha et al. führten dies auf ein Auswaschen des Aktivmetalls Gold<sup>10</sup> (und von Na<sup>+</sup>-Ionen) wegen der im Vergleich zu Au/TiO<sub>2</sub> schwächeren Au-Träger-Wechselwirkung im Titansilikalit zurück.<sup>[52]</sup> So würden partiell geladene Goldnanopartikel hauptsächlich über elektrostatische Wechselwirkung mit geladenen Titanzentren aufgefällt, während die neutrale Silikaoberfläche nicht mit den Goldnanopartikeln wechselwirken könne. Moreau und Bond konnten die Reversibilität der Fällung auch für Au/TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren experimentell bestätigen.<sup>[144]</sup> Da aber bei einem pH-Wert von 8-9 sowohl die zu fällende Goldspezies (Au(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>) als auch die Trägeroberflächen negativ geladen vorliegen, schlossen sie eine elektrostatische Wechselwirkung oder einen Ionenaustausch als Abscheidungsmechanismus aus. Stattdessen formulierten sie ausgehend von Au(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>-Anionen die reversible Bildung einer Au(OH)<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O-Spezies, die reversibel auf

<sup>10</sup> Anmerkung der Autorin: gemeint ist Au(OH)<sub>3</sub>

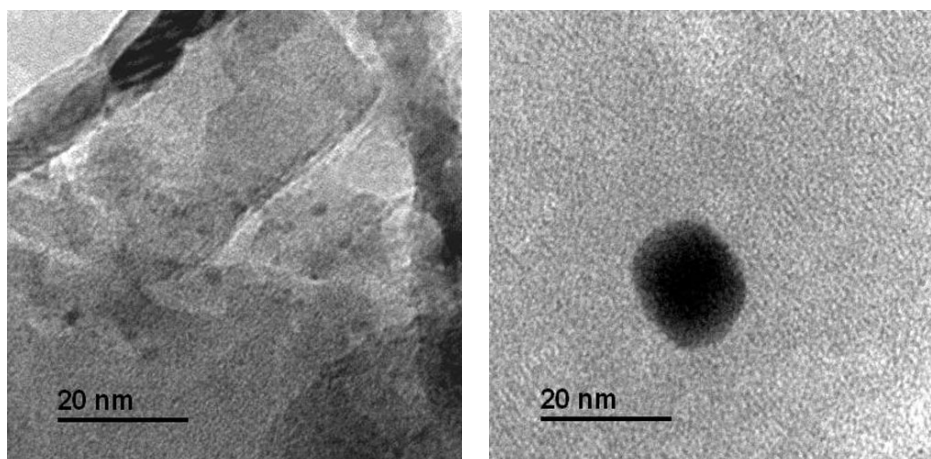
der negativ geladenen Trägeroberfläche unter Abscheidung von  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbiert (vgl. Kapitel 2, Abbildung 18).

Die Unterschiede der resultierenden Au-Gehalte laut ICP-OES der Katalysatoren 10Au/TS-1-DP- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -D-TRTV-V2\_50ml und V2\_110ml zeigen zwar, dass 14 % weniger Au auf dem dreimal gewaschenen Katalysator abgeschieden wurde, können jedoch nicht als alleiniger Grund für den Umsatzeinbruch von über 50 % herangezogen werden. Auch der Na-Gehalt ist mit 0,53 Ma.% in den Katalysatoren V2\_50ml und V2\_110ml vergleichbar. Das Auswaschen von der Aktivkomponente oder von Alkalipromotoren allein kann also nicht für den relativ starken Umsatzeinbruch verantwortlich sein.

Da laut Moreau einer der kritischsten Faktoren der pH-Wert am Ende der Fällung kurz vor der Filtration ist,<sup>[105]</sup> könnte auch der im Vergleich niedrigere pH-Wert des destillierten Wassers von 7 im Vergleich zum pH-Wert der Fällung von 8 eine Rolle spielen, zumal die gleiche Arbeitsgruppe kürzlich festgestellt hat, dass die schon aufgefällte Au-Vorläuferverbindung leicht wieder in Lösung gebracht werden kann.<sup>[144]</sup> Dabei wurden jedoch Katalysatoren verwendet, die bei niedrigem pH-Wert gefällt worden waren und durch Redispergierung als kleine, hoch disperse Goldnanopartikel nochmals bei höherem pH-Wert aufgefällt wurden. Inwiefern umgekehrt auch kleine, hoch disperse Goldnanopartikel bei Redispergierung und anschließender zweiter Fällung bei niedrigerem pH-Wert größere Goldpartikel bilden, ist nicht klar. Die Frage stellt sich vor allem, weil häufig der bei niedrigeren pH-Werten höhere Chloridgehalt der Au-Vorläuferkomplexe (vgl. Abbildung 36) für die Agglomeration zu größeren Partikeln verantwortlich gemacht wird und sich der Chloridgehalt allein durch Waschen mit destilliertem Wasser nicht erhöhen kann. TEM-Aufnahmen zeigen stattdessen, dass der dreimal gewaschene Katalysator 10Au/TS-1-DP- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -D-TRTV-V2\_110ml neben kleineren Partikeln auch einige sehr große Partikel aufweist und somit der zusätzliche Waschvorgang zu einer Partikelagglomeration geführt hat (Abbildung 39, S.85).

Dies deckt sich mit Ergebnissen von Louis et al., die zum einen an der Umgebungsluft eine Zersetzung der Goldvorläuferverbindung und damit einhergehend eine Reduktion von  $\text{Au}^{\text{III}}$  zu  $\text{Au}^0$  detektierten und zum anderen ein verstärktes Sintern von Goldnanopartikeln durch Licht und Wasser beobachteten.<sup>[111]</sup> Die Verlängerung der Waschprozedur führt automatisch dazu, dass der Katalysator über längere Zeit Kontakt mit Licht, Luft und Feuchtigkeit hat. Der Vergleich der TOF (Tabelle 11) zeigt, dass die mittlere Aktivität pro Goldatom durch zusätzliches Waschen abgenommen hat, was durch zu große und damit in der PO-Synthese inaktive Goldpartikel verursacht werden kann. Somit liegt der Hauptgrund für den Aktivitätseinbruch bei vermehrtem Waschen von Au/TS-1-Katalysatoren nicht wie von Sinha

et al.<sup>[52]</sup> vermutet im Auswaschen der Aktivkomponente, sondern in der Verlängerung der Waschprozedur, die dazu führt, dass die Goldnanopartikel wachsen, weil der Katalysator automatisch über längere Zeit Kontakt mit Licht, Luft und Feuchtigkeit hat. Diese These wird unterstützt durch die Beobachtung, dass Katalysatoren, die wegen Ausfall des Vakuums nicht sofort trockneten, sondern über Nacht bei Raumtemperatur feucht stehen blieben, keine Aktivität in der anschließenden PO-Synthese zeigten.

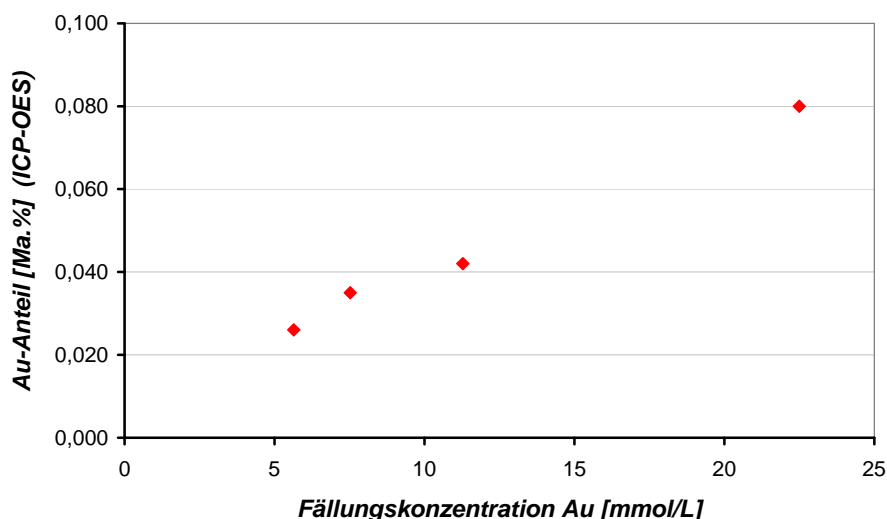


**Abbildung 39:** TEM-Aufnahmen des Katalysators 10Au/TS-1-DPNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-D-TRTV-V2\_110ml.

#### 5.1.4 Einfluss von Fällungskonzentration und angestrebter Beladung

In der Katalyse wird bei der Unterscheidung von Katalysatoren häufig der angestrebte Metallgehalt angegeben, da der resultierende Metallgehalt aufgrund fehlender Analysen unbekannt ist. Würde das gesamte in Lösung vorhandene Metall während der Fällung abgeschieden, entspräche der resultierende dem angestrebten Metallgehalt. Im Falle der Auffällung von Gold auf titanhaltige Silikalitträger wird jedoch meist nur ein Bruchteil der Goldvorläuferverbindung abgeschieden.<sup>[38,113]</sup> Mit diesem Wissen stellt sich die Frage, inwiefern der resultierende Goldgehalt vom angestrebten Metallgehalt und der Goldkonzentration während der Fällung abhängt. Dazu wurde in einer Variation der angestrebte Metallgehalt konstant gehalten, während die Goldkonzentration und das Fällungsvolumen bei der Präparation variiert wurden. Die anschließende Analyse der präparierten Katalysatoren über ICP-OES zeigte eine fast lineare Abhängigkeit der resultierenden Goldgehalte während der Fällung (Abbildung 40). In Übereinstimmung mit der Literatur<sup>[38]</sup> wurde jeweils nur ein Bruchteil des in Lösung vorhandenen Goldes abgeschieden. In der anschließenden PO-Synthese wurden mit steigender Fällungskonzentration steigende

Propenumsätze und mit Ausnahme des bei 5,65 mmol/l gefällten Goldkatalysators sinkende PO-Selektivitäten und H<sub>2</sub>-Effektivitäten detektiert (Tabelle 12).



**Abbildung 40:** Abhängigkeit der über ICP-OES im finalen 10Au/TS-1-DP-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-D-TRTV-Katalysator nachgewiesenen Goldmenge von der Goldkonzentration während der Fällung.

**Tabelle 12:** Umsätze und Selektivitäten für drei 10Au/TS-1-DP-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-D-TRTV-Katalysatoren, die bei unterschiedlichen Konzentrationen der Goldvorläuferverbindung ( $c=5,65, 7,52, 11,28$  und  $22,5$  mmol/l) und Lösungsmittelmengen gefällt wurden. Vorbehandlung: RT 5h, in-situ  $\rightarrow 200$  °C, Reaktionsbedingungen: 300 mg Katalysatoreinwaage, N<sub>2</sub>/Propen/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>=7/1/1/1 mit 23,3 ml/min N<sub>2</sub> und je 3,3 ml/min Propen, O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>, T<sub>Reaktor</sub>=200 °C, t<sub>Probenahme</sub>= 1,5 h. PO-Propylenoxid, Pn-Propan, Et-Ethanal, Pr-Propanal, Ac-Aceton, SAP: Summe der Selektivitäten von Acrolein, 1- und 2-Propanol. Ergebnisse wurden blindumsatzkorrigiert.

Katalysator	V <sub>Fällung</sub> /m <sub>Träger</sub> [ml/g]	Umsatz [%]		Selektivitäten [%]							H <sub>2,eff.</sub> [%]	TOF [mol <sub>PO</sub> / (mol <sub>Au</sub> ·s)]
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>	PO	CO <sub>2</sub>	Pn	Et	Pr	Ac	SAP		
10Au/TS-1-DP-Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -D-TRTV-												
c=5,65mmol/l	100	2,2	9	87,2	7,5	0,0	1,2	2,4	0,9	0,8	22	0,113
c=7,52mmol/l	75	2,3	8	87,4	7,4	0,1	1,3	2,9	0,7	0,2	24	0,086
c=11,25mmol/l	50	4,2	20	83,5	10,5	0,2	1,3	2,0	1,0	1,5	18	0,127
c=22,5mmol/l	25	4,6	20	75,8	9,5	9,0	1,3	2,1	1,0	1,3	17	0,066

Daraus folgt, dass es einen optimalen Goldgehalt gibt, für den ein maximaler Umsatz bei maximaler PO-Selektivität erzielt wird. Dies ist z.B. dann der Fall, wenn durch steigende Goldgehalte auch die Partikelgrößen steigen und sich bei Überschreiten einer bestimmten Partikelgröße die Selektivitätenverteilung ändert. In der hier vorgestellten Variation wies der Katalysator 10Au/TS-1-11,25mmol/l mit einem resultierenden Goldgehalt von 0,048 Ma.%

die höchste Bildungsrate auf. Eine weitere Steigerung des Aktivmetallanteils führte zu einem Abfall der PO-Selektivität bei steigender Propanselektivität.

Bei einer Untersuchung des Einflusses der Fällungskonzentration konnten Taylor et al. [38] zeigen, dass die Goldaufnahmefähigkeit eines titanhaltigen Silikaliträgers in erster Linie von seinem Si/Ti-Verhältnis abhängt. Bei Variation der Konzentration für einen ausgewählten Träger konnten sie jedoch in Übereinstimmung mit den soeben gezeigten Ergebnissen auch zeigen, dass eine vierfache Konzentrationssteigerung auch zu einer vierfachen Goldbeladung führt. Im Katalyseversuch zeigte dieser mit 0,04Au/TS-1(500) bezeichnete Katalysator jedoch auch eine geringere PO-Aktivität und eine schnellere Desaktivierung als der ursprüngliche 0,01Au/TS-1(500)-Katalysator. Eine Zunahme der Goldbeladung mit zunehmender Goldkonzentration der Fällungslösung beschrieben auch Lu et al. in einer kürzlich erschienenen Veröffentlichung.<sup>[92]</sup> Dabei fanden sie bis zur Erreichung eines Maximalwertes steigende Umsätze mit steigender Goldkonzentration. Gleichzeitig führte auch dort ein steigender resultierender Goldgehalt zu einer Abnahme der PO-Selektivität.

Vergleicht man die Partikelgrößen der resultierenden Katalysatoren, so stellt man fest, dass sich diese mit steigender Fällungskonzentration nur leicht erhöhen und die Partikelgrößen eng verteilt bleiben (Tabelle 13).

**Tabelle 13:** Resultierender mittlere Partikelgrößen von Au/TS-1-Katalysatoren gleicher angestrebter Beladung (10 Ma.%) in Abhängigkeit von der Fällungskonzentration.

$c_{\text{HAuCl}_4}$ [mmol/L]	Mittlere Partikelgröße (TEM) [nm]	Anzahl der ausgezählten Partikel (TEM)
7,52	$2,8 \pm 0,8$	112
11,25	$2,9 \pm 1,3$	119
22,5	$3,4 \pm 1,0$	131

Das Ergebnis, dass bei vorgegebenem Träger und pH-Wert der Fällung die Goldkonzentration während der Fällung die resultierende Beladung bestimmt, lässt die Frage aufkommen, ob es nicht möglich ist, teure Goldvorläuferverbindung einzusparen, in dem man das Fällungsvolumen pro Trägereinwaage bei gleich bleibender Fällungskonzentration verringert. Um dies zu testen, wurde in einer weiteren Variation die Goldkonzentration mit 11,25 mmol/L konstant gehalten und das Fällungsvolumen variiert (25, 50 und 75 ml), wodurch unterschiedliche angestrebte Metallgehalte resultierten. Eine Untersuchung der auf diese Weise präparierten Katalysatoren mit Hilfe von ICP-OES bestätigte, dass sich der resultierende Goldgehalt mit steigender angestrebter Beladung kaum ändert. Weiterhin



zeigten alle drei Katalysatoren vergleichbare Umsätze und Selektivitäten in der Propenepoxidierung (Tabelle 14). Folglich ist es möglich, durch Verringerung des Fällungsvolumens bzw. durch Erhöhung der Trägereinwaage Katalysatoren gleicher Aktivität bei Einsatz einer geringeren Menge an Goldvorläuferverbindung zu präparieren. Vom praktischen Standpunkt der Präparation muss dabei das Fällungsvolumen allerdings groß genug gewählt werden, um die pH-Wert-Kontrolle und eine ausreichend genaue Dosierung des Fällungsreagens  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  gewährleisten zu können.

**Tabelle 14:** Vergleich der Katalysatorperformance in der PO-Synthese bei 200 °C für drei 10Au/TS-1-Katalysatoren mit unterschiedlicher angestrebter Beladung (5,26, 10,0, 14,28 Ma.%). Variation der angestrebten Beladung durch Präparation bei gleich bleibender Fällungskonzentration ( $c_{\text{Au}} = 11,28 \text{ mmol/L}$ ) und unterschiedlicher Lösungsmittelmenge ( $V_{\text{Lsgsm.}}/m_{\text{Träger}} = 25 \text{ ml/g}$ ,  $50 \text{ ml/g}$  und  $75 \text{ ml/g}$ ). In-situ-Vorbehandlung:  $\text{RT} \xrightarrow{5\text{h}} 200 \text{ °C}$ , Reaktionsbedingungen: 300 mg Katalysatoreinwaage,  $\text{N}_2/\text{Propen}/\text{O}_2/\text{H}_2 = 7/1/1/1$ , S.V.=6600  $\text{ml}/(\text{g}_{\text{Kat}} \cdot \text{h})$ ,  $t_{\text{Probenahme}} = 50 \text{ min}$ ,  $T_{\text{Reaktor}} = 200 \text{ °C}$ , Ergebnisse wurden blindumsatz-korrigiert.

Katalysator xAu/TS-1-DP- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -D-TRTV	$V_{\text{LM.}}/m_{\text{Träger}}$ [ml/g]	Au (ICP) [Ma.%]	$r_{\text{PO}}$ [g <sub>PO</sub> /h·kg <sub>Kat</sub> ]	$X_{\text{C}_3\text{H}_6}$ [%]	Selektivitäten* [%]						
					PO	CO <sub>2</sub>	Pn	Et	Pr	Ac	SAP
5,3Au/TS-1	25	0,046	53	4,0	83,4	11,6	0,8	1,6	1,7	0,8	0,1
10,0Au/TS1	50	0,048	59	4,6	81,0	12,5	0,8	1,9	2,7	1,0	0,2
14,3Au/TS-1	75	0,050	54	4,2	81,3	12,8	0,6	1,9	2,5	0,9	0,2

\*PO-Propylenoxid, Pn-Propan, Et-Ethanal, Pr-Propanal, Ac-Aceton, SAP: Summe der Selektivitäten von Acrolein, 1- und 2-Propanol.

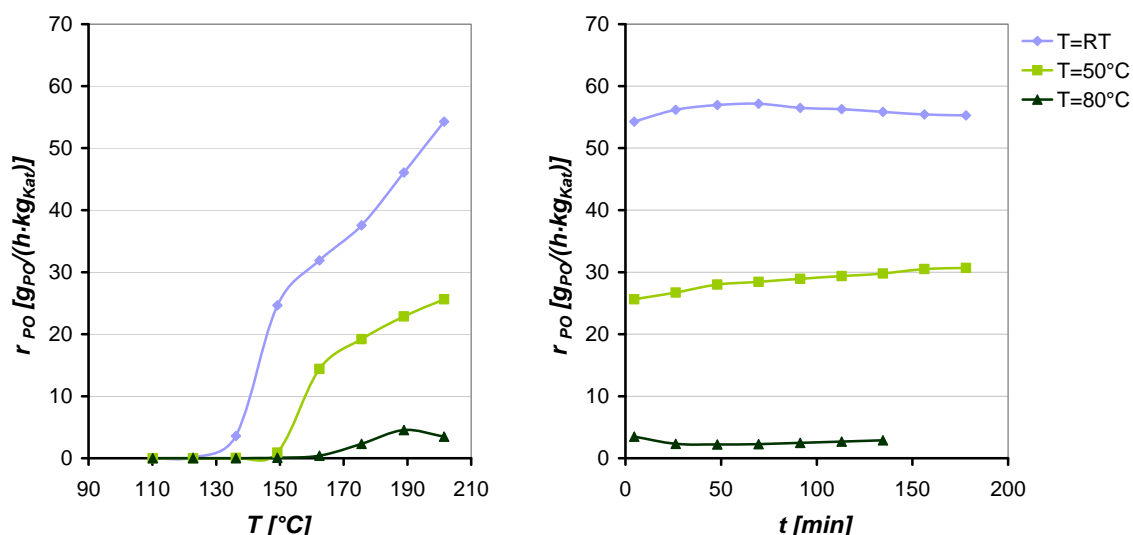
### 5.1.5 Einfluss der Fällungstemperatur

In einer Reihe von Präparationsvorschriften wird die Auffällung von Gold bei Temperaturen zwischen 70 °C und 90 °C durchgeführt.<sup>[113,122,123]</sup> Inwiefern eine Erhöhung der Fällungstemperatur Vorteile bringt, wurde jedoch nicht nachgewiesen.

Für die Präparation von Au/TS-1-Katalysatoren konnte bei einer Variation der Fällungstemperatur gezeigt werden, dass eine Temperaturerhöhung von RT auf 50 °C bzw. 80 °C zu einer Abnahme der PO-Bildungsraten führt (Abbildung 41). So sinkt der Umsatz in der PO-Synthese bei einer Erhöhung der Fällungstemperatur von RT auf 80 °C von 4,2 % auf 0,5 % und die Selektivität zu PO fällt von 83 % auf 38 %, während gleichzeitig die Propanselektivität von 0,2 % auf knapp 42 % steigt (Tabelle 15).

**Tabelle 15:** Umsätze und Selektivitäten für drei 10Au/TS-1-DP-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-D-TRTV-Katalysatoren, die bei unterschiedlichen Temperaturen präpariert wurden. Reaktionsbedingungen: 300 mg Katalysatoreinwaage, N<sub>2</sub>/Propen/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>=7/1/1/1 mit 23,3 ml/min N<sub>2</sub> und je 3,3 ml/min Propen, O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>, T<sub>Reaktor</sub>=200 °C, PO-Propylenoxid, Pn-Propan, Et-Ethanal, Pr-Propanal, Ac-Aceton, SAP: Summe der Selektivitäten von Acrolein, 1- und 2-Propanol. Ergebnisse wurden blindumsatzkorrigiert.

Katalysator	T <sub>Fällung</sub> [°C]	Umsatz [%]		Selektivitäten [%]							H <sub>2,eff.</sub> [%]	TOF [mol <sub>PO</sub> / (mol <sub>Au</sub> ·s)]
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>	PO	CO <sub>2</sub>	Pn	Et	Pr	Ac	SAP		
10Au/TS-1-28°C	28	4,21	20	83,5	10,5	0,2	1,3	2,0	1,0	1,5	18	0,137
10Au/TS-1-50°C	50	2,19	14	87,2	8,3	0,1	1,0	2,5	0,8	0,1	14	0,058
10Au/TS-1-80°C	80	0,48	6	37,8	12,6	41,7	1,2	2,8	1,9	2,0	3	0,006



**Abbildung 41:** Entwicklung der PO-Bildungsraten von Au/TS-1-Katalysatoren mit steigender Temperatur (RT  $\rightarrow$  200°C, links) und zunehmender Reaktionszeit bei 200 °C (rechts) in Abhängigkeit von der Fällungstemperatur der Suspension (RT, 50°C und 80°C). Reaktionsbedingungen: 300 mg Katalysatoreinwaage, N<sub>2</sub>/Propen/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>=7/1/1/1 mit 23,3 ml/min N<sub>2</sub> und je 3,3 ml/min Propen, O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>.

Obwohl die Löslichkeit des Präkursors nach der Löslichkeitskurve mit steigender Fällungstemperatur zunehmen sollte und man daher mit steigender Temperatur sinkende Metallgehalte erwarten könnte, konnte über ICP-OES keine Abnahme des Goldgehaltes mit zunehmender Fällungstemperatur festgestellt werden (Tabelle 16). Da allerdings aufgrund des niedrigen PZC von TS-1 generell weniger als 2 % des in Lösung vorhandenen Goldes aufgefällt werden,<sup>[38]</sup> fällt eine leichte Steigerung der Löslichkeit des Präkursors durch Temperaturerhöhung während der Fällung womöglich nicht ins Gewicht. Somit müssen

andere Gründe für die Aktivitätsabnahme und den Einbruch der PO-Selektivität verantwortlich sein.

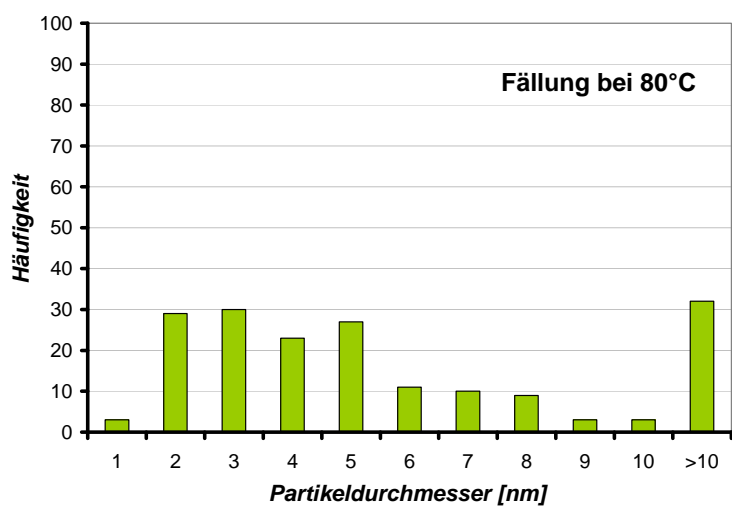
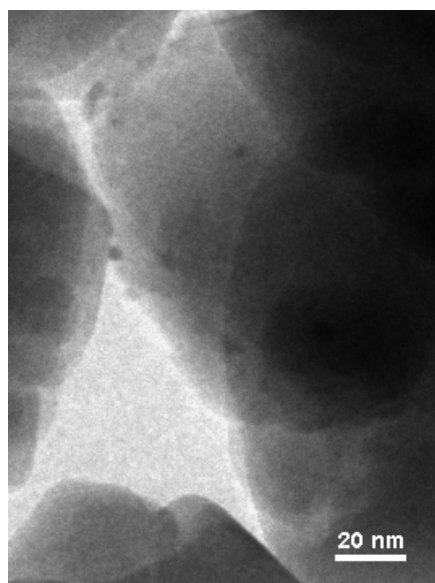
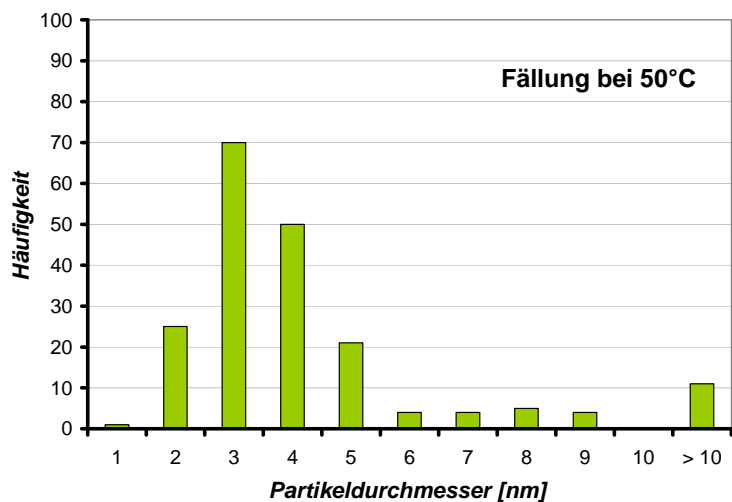
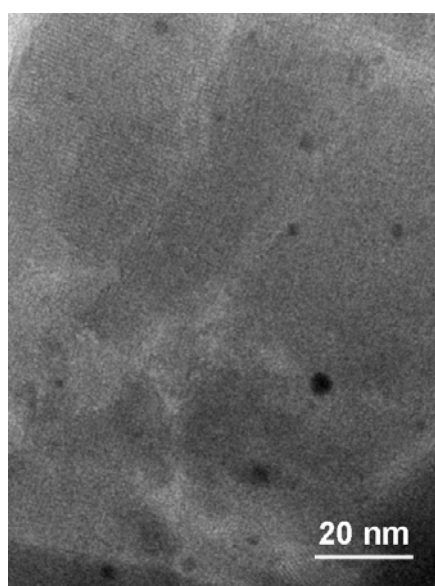
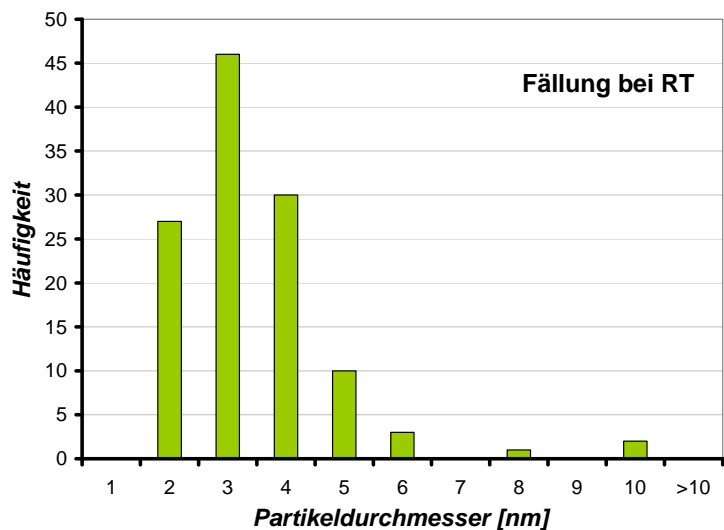
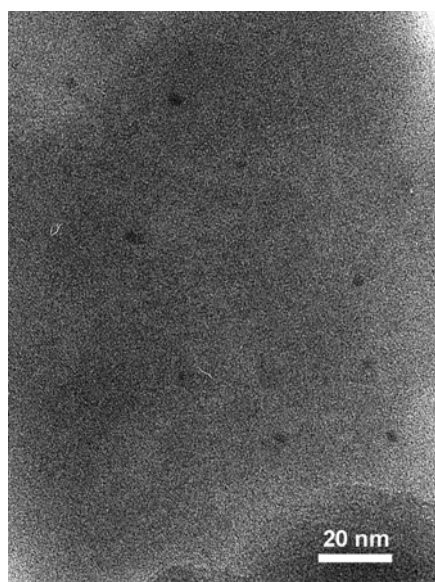
**Tabelle 16:** Einfluss der Fällungstemperatur auf den über ICP-OES bestimmten resultierenden Goldgehalt und die über TEM bestimmte mittlere Partikelgröße des Au/TS-1-Katalysators.

Fällungstemperatur [°C]	Au-Gehalt (ICP-OES) [Ma.%]	TEM	
		Mittlere Partikelgröße [nm]	Anzahl der ausgezählten Partikel
28	0,039	2,9 ± 1,3	119
50	0,050	3,8 ± 2,5	195
80	0,044	6,2 ± 5,9	180

Zur Aufstellung des in Abbildung 36, Seite 81 gezeigten Hydrolysegleichgewichtes der Tetrachlorogoldsäure wurden die Gleichgewichtskonstanten bei RT verwendet. Bond und Moreau folgerten aus ihren Experimenten, dass die Hydrolyse bei gegebenem pH-Wert mit steigender Temperatur zusätzlich fortschreitet. So erzielten sie beispielsweise bei einem pH-Wert von 6 bei 343 K das gleiche Ergebnis wie bei einem pH-Wert von 9 bei 293 K.<sup>[112]</sup> Dies würde implizieren, dass durch die bei höherer Temperatur fortgeschrittenere Hydrolyse ein geringerer Chloridgehalt resultiert, der zu abnehmenden Partikelgrößen und zunehmender katalytischer Aktivität führt.

Die Analyse der Katalysatoren mittels TEM zeigte jedoch, dass mit steigender Fällungstemperatur auch die mittleren Partikelgrößen zunehmen (Tabelle 16 und Abbildung 42). Dabei wurde vor allem eine Zunahme von Partikeln größer 10 nm festgestellt.

Bond und Moreau stellten bei Einsatz von Au/TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren in der CO-Oxidation fest, dass eine unterschiedliche Fällungstemperatur von 20 °C und 70 °C keinen Einfluss auf die Katalysatoreigenschaften in der CO-Oxidation hat.<sup>[105]</sup> und dass Heizen während der Präparation von Au/TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren keinen Vorteil bringt.<sup>[112]</sup> Im Gegensatz dazu konnte hier gezeigt werden, dass Heizen von Raumtemperatur auf 50 bzw. 80 °C im Falle von Au/TS-1-Katalysatoren abträglich ist, da es wahrscheinlich wegen der geringeren Au-Trägerwechselwirkung zu verstärktem Partikelwachstum führt.



**Abbildung 42:** jeweils links) TEM-Aufnahme und rechts) Histogramm der Partikelgrößenverteilung der Ausbauprobe von 10Au/TS-1-DP-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-D-TRTV-Katalysatoren, die bei unterschiedlichen Temperaturen (RT, 50 °C und 80 °C) gefällt wurden.

### 5.1.6 Einfluss der Katalysatorvorbehandlung

Um den Einfluss der Katalysatorvorbehandlung zu testen, wurde in einem ersten Versuch der Katalysator 10Au/TS-1-DP-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-D-TRTV der Charge „chm114“ sowohl unter Sauerstoff als auch unter Wasserstoff und Eduktgasgemisch vorbehandelt und die Katalyseergebnisse miteinander verglichen. In einem zweiten Versuch wurde der gleiche Katalysator einer anderen Charge („chm123“) unter Eduktgasgemisch und bei jeweils einem fehlenden Reaktivgas vorbehandelt.

In der zur Präparation verwendeten Vorschrift<sup>[38]</sup> wurden die Katalysatoren mit einer Heizrate von 35 K/h auf 200 °C aufgeheizt. Experimentell konnte gezeigt werden, dass eine Verkürzung der Aufheizdauer von 5 h auf 1 h keinen negativen Einfluss auf die anschließende katalytische Aktivität hat (Tabelle 17). So wurden für beide Heizraten vergleichbare PO-Bildungsraten, Propenumsätze und Produktselektivitäten gefunden.

**Tabelle 17:** Vergleich der Katalysatorperformance des Katalysators 10Au/TS-1-DP-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-D-TRTV (Charge: chm123) bei Variation der Aufheizrate. Reaktionsbedingungen: 300 mg Katalysatoreinwaage, N<sub>2</sub>/Propen/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>=7/1/1/1 mit 23,3 ml/min N<sub>2</sub> und je 3,3 ml/min Propen, O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>. T<sub>Reaktor</sub>=200 °C, t<sub>Probenahme</sub>=45 min, PO-Propylenoxid, Pn-Propan, Et-Ethanal, Pr-Propanal, Ac-Aceton, SAP: Summe der Selektivitäten von Acrolein, 1- und 2-Propanol. Ergebnisse wurden blindumsatzkorrigiert.

Heizrate [K/h]	Umsatz [%]		Selektivitäten [%]							r <sub>PO</sub> [g <sub>PO</sub> / (h·kg <sub>Kat</sub> )]	H <sub>2,eff.</sub> [%]
	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>	PO	CO <sub>2</sub>	Pn	Et	Pr	Ac	SAP		
175	3,81	20	82,4	11,3	1,5	1,5	1,9	0,8	0,5	50	16
35	3,89	24	81,8	11,5	0,7	1,8	2,8	0,8	0,6	51	13

Im Rahmen der Untersuchung zum jeweiligen Einfluss der Vorbehandlung mittels in-situ Aktivierung, Kalzinierung und Reduktion wurde der Katalysator demnach jeweils innerhalb von einer Stunde unter 10 ml/min H<sub>2</sub> bzw. O<sub>2</sub> bzw. unter 33 ml/min Eduktgasgemisch von RT auf 200 °C aufgeheizt, diese Temperatur gehalten und nach einer Stunde auf Eduktgasgemisch umgestellt. Im Anschluß an die Vorbehandlung wurde bei 200 °C für 2 h auf 10 ml/min Ar umgeschaltet, um adsorbierten Sauerstoff bzw. Wasserstoff zu entfernen. Nach dem Umschalten auf das Eduktgasgemisch wurde die Messung gestartet. Vergleicht man die Ergebnisse der drei verschiedenen Vorbehandlungsmethoden, stellt man fest, dass die Vorbehandlung unter Eduktgasgemisch und Wasserstoff zu sehr ähnlichen Aktivitäten und Selektivitäten führte (Tabelle 18), obwohl bei Vorbehandlung unter N<sub>2</sub>/Propen/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>-Gemisch mehr als der dreifache Volumenstrom eingesetzt wurde. In Falle der CO-Oxidation

führen laut Zanella und Louis jedoch zunehmende Volumenströme während der Vorbehandlung zu kleineren Goldpartikeln und somit zu aktiveren Katalysatoren.<sup>[111]</sup>

**Tabelle 18:** Ergebnisse in der PO-Synthese für den Katalysators 10Au/TS-1 nach Vorbehandlung (RT  $\xrightarrow{175\text{K/min}}$  200°C  $\xrightarrow{1\text{h}}$  200°C) mit unterschiedlicher Gaszusammensetzung. Reaktionsbedingungen: 300 mg Katalysatoreinwaage, N<sub>2</sub>/Propen/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>=7/1/1/1 mit 23,3 ml/min N<sub>2</sub> und je 3,3 ml/min Propen, O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>, T<sub>Reaktor</sub>=200 °C, t<sub>Probenahme</sub>=90 min, PO-Propylenoxid, Pn-Propan, Et-Ethanal, Pr-Propanal, Ac-Aceton, SAP-Summe der Selektivitäten von Acrolein, 1- und 2-Propanol. Ergebnisse wurden blindumsatzkorrigiert.

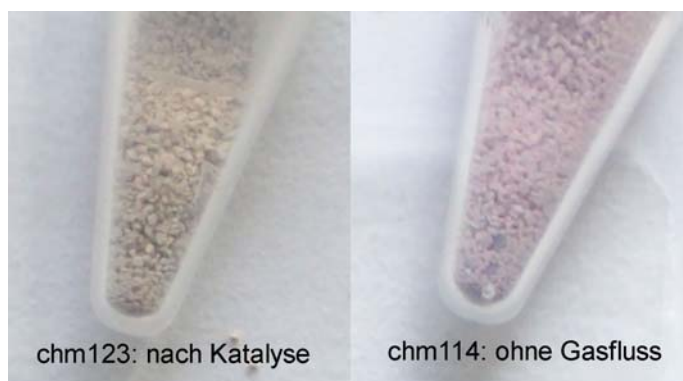
Vorbehandlung	Umsatz [%]		Selektivitäten [%]							r <sub>PO</sub> [g <sub>PO</sub> / (h·kg <sub>Kat</sub> )]	H <sub>2,eff.</sub> [%]
	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>	PO	CO <sub>2</sub>	Pn	Et	Pr	Ac	SAP		
N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> = 7/1/1/1, 33,3 ml/min	1,59	23	82,4	11,1	0,3	1,3	3,7	1,0	1,2	21	6
Wasserstoff, 10 ml/min	1,61	17	84,7	9,1	1,4	1,0	2,7	0,9	1,1	22	8
Sauerstoff, 10 ml/min	0,63	10	79,5	10,6	0,8	1,2	3,2	1,1	4,7	8	5

Vergleicht man die Vorbehandlung unter Wasserstoff und Sauerstoff, so wurde unter Wasserstoff eine knapp dreimal höhere Bildungsrate zu PO detektiert. Dieses Ergebnis deckt sich mit Ergebnissen von Zanella und Louis, die bei Vorbehandlung unter H<sub>2</sub> oder Ar kleinere Goldpartikel und damit für die CO-Oxidation aktivere Katalysatoren fanden als bei Vorbehandlung unter Luft.<sup>[111]</sup> Tsubota et al. schlugen zwei mögliche Begründungen für kleinere resultierende Partikelgrößen bei Verwendung von Wasserstoff statt Luft vor. Erstens könnten durch die Reduktion mit Wasserstoff übrig gebliebene Chloridionen als HCl entfernt werden.<sup>[145]</sup> Zweitens könnte die reduktive Zersetzung des gelben Au(III)-hydroxids zu Au<sup>0</sup> bei Verwendung von H<sub>2</sub> statt O<sub>2</sub> bei niedrigeren Temperaturen starten, was laut Autoren zu einer stärkeren Wechselwirkung zwischen dem Goldpartikel und dem TiO<sub>2</sub>-Träger führt, wodurch ein weiteres Sintern der Partikel verhindert und eine höhere Katalysatorstabilität erreicht wird.<sup>[145]</sup>

Eine noch stärkere Desaktivierung als durch Vorbehandlung im Sauerstoffstrom trat bei Aufheizen des unvorbehandelten Katalysators ohne Gasfluss unter Luft auf. Die dabei beobachtete Verfärbung des Goldkatalysators von gelbstichig-weiß zu rosé anstatt wie im Standardexperiment zu hellbeige (Abbildung 43), wurde auch bei ex-situ-Kalzinierung im Luftstrom (50 ml/h) bei 300 °C beobachtet. Sie deutet laut Literatur auf die Zersetzung der Goldvorläuferverbindung und die Reduktion von Au<sup>III</sup> zu metallischen Goldnanopartikeln hin,

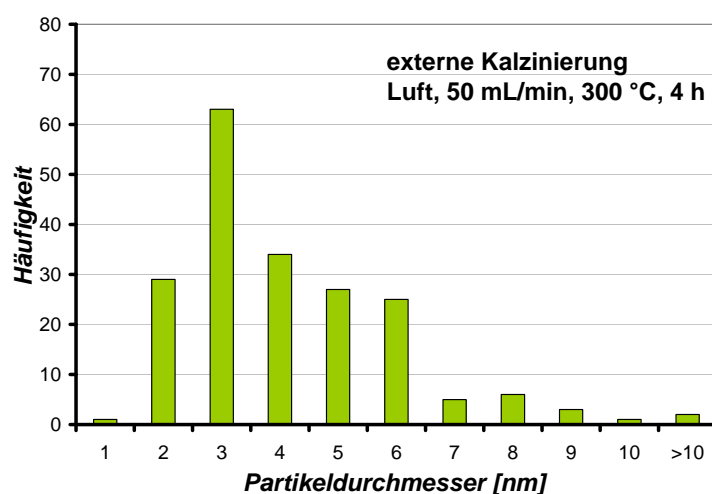
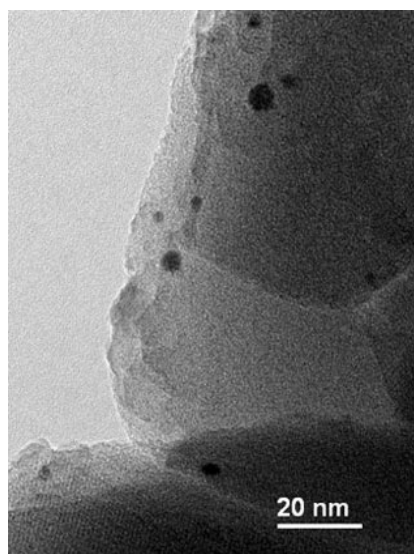
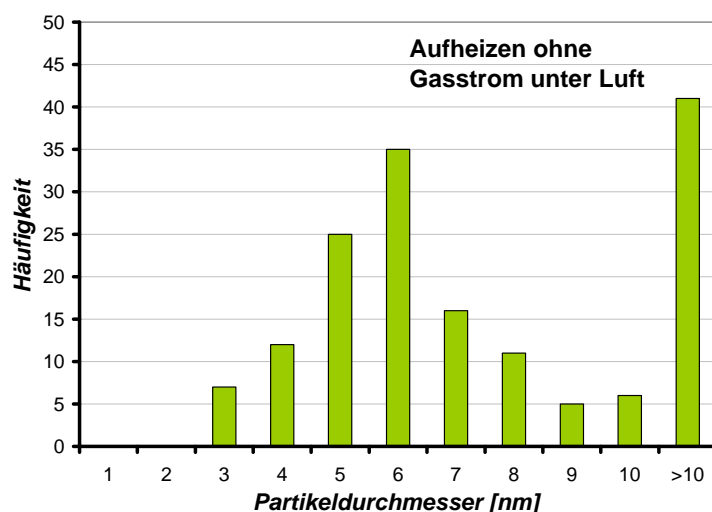
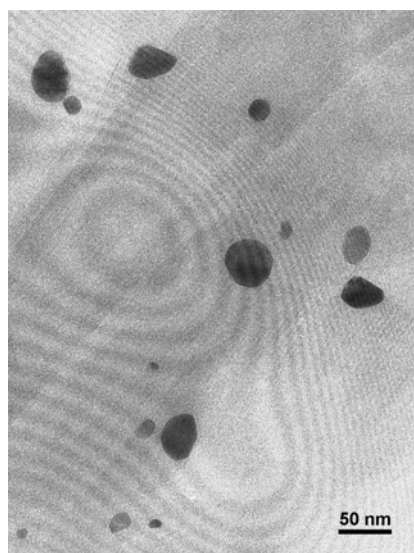
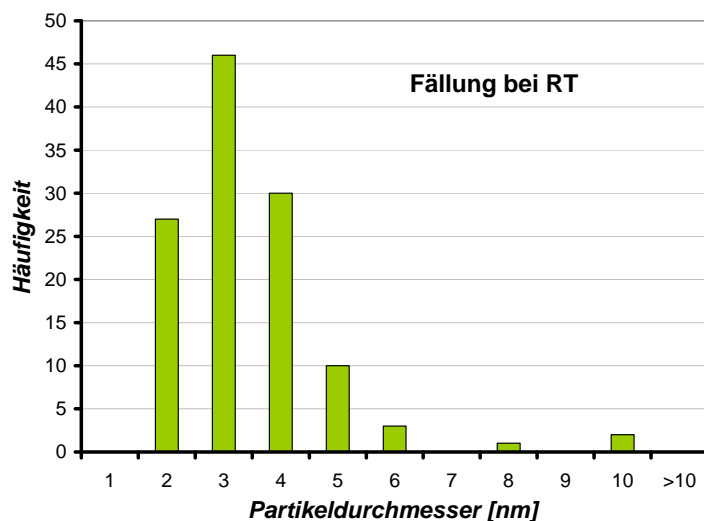
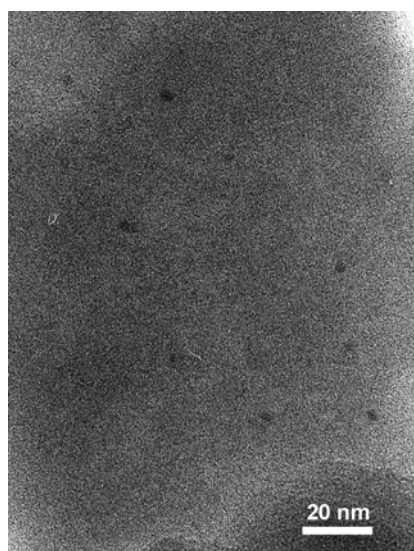


die wegen der Plasmonresonanz bei 550 nm zu hellvioletten, malvenfarbigen Proben führen.<sup>[111]</sup>



**Abbildung 43:** Beispiele für Farbgebung im Anschluss an die Propenepoxidierung nach Standardaktivierung (links) und Aufheizen ohne Gasfluss unter Sauerstoff (rechts) für je einen 10Au/TS-1-Katalysator.

Vergleicht man die TEM-Aufnahmen für einen 10Au/TS-1-Katalysator nach Aufheizen unter Eduktgasgemisch und nach Aufheizen ohne Gasstrom unter Luft (je 35 K/h,  $T_{\text{End}}=200\text{ °C}$ ), so stellt man eine Zunahme der mittleren Partikelgröße von  $(2,9 \pm 1,3)\text{ nm}$  auf  $(10,3 \pm 10,8)\text{ nm}$  fest. Im katalytischen Versuch zeigte ersterer eine PO-Bildungsrate von bis zu  $57\text{ g}_{\text{PO}}/(\text{h}\cdot\text{kg}_{\text{Kat}})$ , während für letzteren eine fast vollständige Desaktivierung festgestellt wurde (Abbildung 44). In der Literatur ist man sich uneinig über den Einfluss und Nutzen der Kalzinierung von Goldkatalysatoren, die auf titanhaltigen Trägern basieren. In einer ganzen Reihe von Vorschriften<sup>[10,113,114,146,147]</sup> werden sie durch Kalzinierung mit Luft bei 300-400 °C vorbehandelt. Moreau und Bond berichteten beispielsweise, dass im Falle von Au/TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren bis zu einer Kalzinierungstemperatur von 300 °C die Aktivitäten in der CO-Oxidation unverändert blieben und es erst ab 300 °C zu einer Änderung der Partikelmorphologie kommt.<sup>[105]</sup> Vergleicht man allerdings die Partikelgrößenverteilung des 10Au/TS-1-Katalysators, der bei 300 °C unter 50 ml/min Luft 4 h lang kalziniert wurde, mit einem Katalysator, dessen Vorbehandlung unter Eduktgasgemisch in-situ erfolgte, so führte die Kalzinierung trotz höherer Volumenströme zu einer größeren Zunahme der mittleren Partikelgröße (Abbildung 44). Dies deckt sich mit Ergebnissen von Yap et al.<sup>[110]</sup>, die für einen 0,16Au/TS-1-Katalysator im Anschluss an eine 3-stündige Vorbehandlung mit einer 20 % O<sub>2</sub>/He-Mischung bei 170 °C über TEM zusätzliche Goldpartikel beobachteten, weshalb sie auf eine Migration der Goldpartikel unter Bildung von größeren Partikeln unter den gewählten Vorbehandlungsbedingungen schlossen.



**Abbildung 44:** Vergleich der TEM-Aufnahmen und Partikelgrößenverteilungen für 10Au/TS-1-DP-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-TRTV-Katalysatoren, die unterschiedlich vorbehandelt wurden. oben) Ausbauprobe nach in-situ-Kalzinierung unter Eduktgasgemisch (N<sub>2</sub>/Propen/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>=7/1/1/1, S.V.=6660 ml/(h·g<sub>Kat</sub>), Mitte) Einbauprobe nach externer Kalzinierung unter Luft bei 200 °C, unten) Ausbauprobe nach Aufheizen unter Luft ohne Gasfluss.



Wie in Tabelle 18 dargestellt wurde, verringerte sich die PO-Bildungsrate bei Vorbehandlung unter reinem Sauerstoff im Vergleich zur Vorbehandlung unter Eduktgasgemisch. Durch Ersetzen von O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> oder Propen im Eduktgasgemisch durch N<sub>2</sub> sollte daher der Frage des Zusammenspiels und der Funktion der einzelnen Komponenten im Gemisch während der Vorbehandlung nachgegangen werden. Dazu wurden jeweils 300 mg des Katalysators 10Au/TS-1-DP-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-D-TRTV (Charge „chm123“) mit 175 K/h in dem entsprechenden Gasgemisch auf 200 °C aufgeheizt und für eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten, bevor auf das Eduktgasgemisch umgestellt und die Messung gestartet wurde. Dabei zeigte der Katalysator je nach Vorbehandlung einen anderen Propenumsatz und folglich eine andere Reaktionsrate zu PO (Tabelle 19).

**Tabelle 19:** Ergebnisse in der PO-Synthese für den Katalysator 10Au/TS-1-DP-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-D-TRTV nach Vorbehandlung (RT  $\xrightarrow{175\text{K/min}}$  200°C  $\xrightarrow{1\text{h}}$  200°C) mit unterschiedlicher Gaszusammensetzung. Die Werte wurden bei 200 °C 70 Minuten nach Umschalten auf das Eduktgasgemisch aufgenommen. Reaktionsbedingungen: 300 mg Katalysatoreinwaage, N<sub>2</sub>/Propen/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>=7/1/1/1 mit 23,3 ml/min N<sub>2</sub> und je 3,3 ml/min Propen, O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>. PO-Propylenoxid, Pn-Propan, Et-Ethanal, Pr-Propanal, Ac-Aceton, SAP-Summe der Selektivitäten von Acrolein, 1- und 2-Propanol. Ergebnisse wurden blindumsatzkorrigiert.

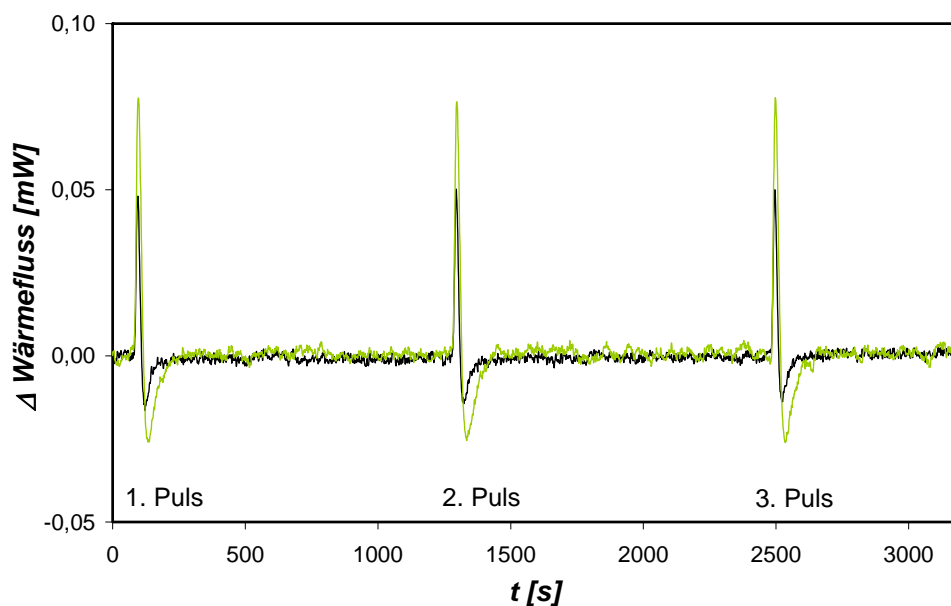
Vorbehandlung	Umsatz [%]		Selektivitäten [%]							$r_{\text{PO}}$ [g <sub>PO</sub> /(h·kg <sub>Kat</sub> )]	H <sub>2,eff.</sub> [%]
	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>	PO	CO <sub>2</sub>	Pn	Et	Pr	Ac	SAP		
Eduktgasgemisch	3,94	23	82,0	11,3	0,4	1,7	2,5	0,9	0,6	52	14
N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , Propen	4,94	27	82,0	11,8	0,7	1,8	2,2	1,0	0,6	65	15
N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , Propen	5,41	-	81,3	11,8	0,8	2,0	2,7	1,0	0,5	71	-
N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	1,18	7	76,6	11,9	4,6	1,3	3,3	1,1	1,1	15	13

Am günstigsten erwies sich eine Vorbehandlung unter N<sub>2</sub>/Propen und H<sub>2</sub> mit einer Bildungsrate von 70 g<sub>PO</sub>/(h·kg<sub>Kat</sub>) gefolgt von einer Vorbehandlung unter N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> und Propen. In einer neulich erschienenen Studie zur Reaktionskinetik der Propenepoxidierung konnten Nijhuis et al. zeigen, dass mit steigenden Propenkonzentrationen die Katalysatordesaktivierung signifikant reduziert wird.<sup>[148]</sup> Im Einklang mit diesem Ergebnis wurde in der vorliegenden Arbeit festgestellt, dass eine Vorbehandlung unter N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> im Vergleich zu einer Aktivierung unter Eduktgasgemisch zu einer Reduzierung der PO-Bildungsrate von 52 g<sub>PO</sub>/(h·kg<sub>Kat</sub>) auf 15 g<sub>PO</sub>/(h·kg<sub>Kat</sub>) führte (Tabelle 19). Dies stellt eine starke Desaktivierung des Katalysators dar. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die Goldnanopartikel während der Vorbehandlung die H<sub>2</sub>-Oxidation zu Wasser katalysierten und

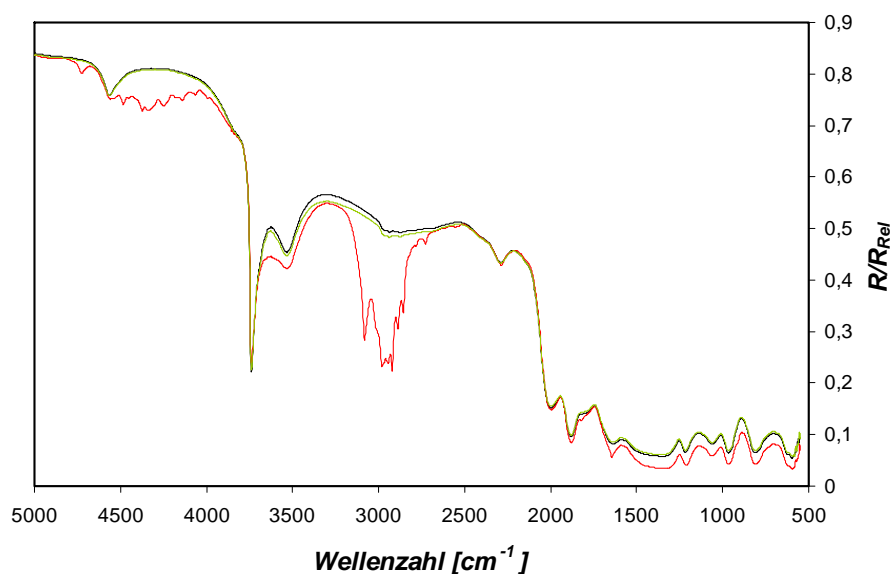
dieses Wasser während des Aufheizens bei niedrigeren Temperaturen nicht schnell genug abtransportiert wurde. Auf diese Weise könnte eine Mobilisierung der Goldpartikel auf der Trägoberfläche und damit ein Partikelwachstum ermöglicht werden. Im Umkehrschluss stellt sich natürlich die Frage, weshalb es bei Anwesenheit von Propen nicht zur vermehrten  $\text{H}_2\text{O}$ -Bildung und einem daraus folgenden Partikelwachstum kommt. Eine nahe liegende Möglichkeit ist, dass Propen auf einem Teil der Goldaktivzentren adsorbiert und auf diesen die  $\text{H}_2$ -Oxidation inhibiert. Diese These wird von einer kürzlich publizierten Untersuchung von Nijhuis et al. unterstützt,<sup>[88]</sup> die einerseits zeigen konnte, dass durch zusätzliche Dosierung von Propen die  $\text{H}_2$ -Oxidationsrate über  $\text{Au/SiO}_2$ -Katalysatoren stark sinkt und die andererseits über in-situ-XANES-Spektren nachweisen konnten, dass Propen über eine  $2\pi^*$ -d-Rückbindung an das Aktivmetall Gold adsorbiert. Da bei Propenadsorption an  $\text{Au/TiO}_2$  eine Propoxyspezies entstand, die an reinem  $\text{TiO}_2$  nicht nachgewiesen werden konnte, schlossen die Autoren aus diesem Ergebnis, dass die Goldnanopartikel Propen aktivieren, das im Anschluss reaktiv auf  $\text{TiO}_2$  adsorbiert und eine zweizählige Propoxyspezies bildet. Ob diese Spezies ein Reaktionsintermediat ist oder für die Desaktivierung verantwortlich gemacht werden muss, konnten Nijhuis et al. allerdings nicht klären.

In einem mikrokalorimetrischen Versuch wurde im Rahmen der vorliegenden Dissertation die Propenadsorption an einem  $0\text{Au/TS-1}$  und an einem  $10\text{Au/TS-1}$ -Katalysator untersucht. Wie in der Auftragung des Wärmeflusses gegen die Zeit für jeweils drei aufeinanderfolgenden Pulse zu erkennen ist, folgt sowohl für den Träger als auch für den Goldkatalysator jeweils auf den exothermen Adsorptionspeak ein endothermer Desorptionspeak, woraus ersichtlich wird, dass eine reversible Adsorption vorliegt. Aufgrund der Basislinienschwankung lässt sich der Grad der Reversibilität mit dieser Methode jedoch nur relativ ungenau bestimmen. Je nach Wahl der Integrationsgrenzen ist die Propenadsorption an  $10\text{Au/TS-1}$  beispielsweise bei  $200\text{ }^\circ\text{C}$  innerhalb der ersten 20 Minuten im Ar-Fluss zu 75 % bzw. zu knapp 100 % reversibel (Abbildung 45).

In einem weiteren Versuch wurde die Reversibilität der Propenadsorption an  $10\text{Au/TS-1}$  und  $0\text{Au/TS-1}$  mit Hilfe der DRIFT-Spektroskopie untersucht. Dazu wurde nach Ausheizen der Probe bei  $305\text{ }^\circ\text{C}$  und Abkühlen der Zelle auf  $100\text{ }^\circ\text{C}$  für 5 min ein Propen/ $\text{N}_2$ -Gemisch durch die Probezelle geleitet. Die sich während der Propenadsorption ausgebildeten Banden im  $\text{CH}$ -Streckschwingungsbereich ( $3082, 2980, 2943, 2921, 2888$  und  $2857\text{ cm}^{-1}$ ) stimmten dabei gut mit den in der Literatur berichteten Wellenzahlen für Propen überein (Abbildung 46).



**Abbildung 45:** Untersuchung der Reversibilität der Propenadsorption an 10Au/TS-1 (schwarz) und 0Au/TS-1 (grün) mittels Mikrokalorimetrie. Analysebedingungen: Einwaage: je 100 mg, Kornfraktion 0,2-0,5 mm, Trägergasfluss: 10,8 mL Ar/min, Probeschleifenvolumen 2  $\mu$ L.



**Abbildung 46:** DRIFT-Spektren eines 10Au/TS-1-Katalysators bei 100 °C a) unter  $N_2$  ( $\dot{V}_{N_2}=1$  nl/h) vor Propenadsorption (schwarz), b) nach 2 min unter Propen, ( $\dot{V}_{N_2}=1$  nl/h, ( $\dot{V}_{\text{Propen}}=0,2$  nl/h)) (rot), c) nach 60 minütiger Desorption unter  $N_2$  ( $\dot{V}_{N_2}=1$  nl/h) (grün), Referenzmaterial: KBr.

Vergleicht man die Transmissionsspektren vor Propenadsorption und nach 60 minütiger Desorption unter  $N_2$  bei 100 °C, so stellt man eine fast vollständige Wiederherstellung des Ausgangsspektrums fest. Für die Bildung einer zweizähligen Propoxyspezies mit  $\nu(\text{as})\text{CH}_2$

bei  $2979\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{as})\text{CH}_3$  bei  $2939\text{ cm}^{-1}$  und der symmetrischen Methylenstretschwingung bei  $2883\text{ cm}^{-1}$ <sup>[25]</sup> wurden dagegen auch im Laufe der Desorption keine Hinweise gefunden.

Somit konnte im Rahmen dieser Versuche das Ergebnis von Mul et al.<sup>[25]</sup> bestätigt werden, die eine reversible Propenadsorption sowohl an Au/TS-1 als auch an TS-1 detektierten. Dass die Goldnanopartikel in titanhaltigen Goldkatalysatoren, wie von Nijhuis et al.<sup>[88]</sup> postuliert, zusätzlich die Aufgabe haben, Propen zu aktivieren, und die Propoxyspezies ein Reaktionsintermediat<sup>[47]</sup> statt ein Desaktivierungsprodukt ist, kann durch diese Ergebnisse weder bestätigt noch ausgeschlossen werden. Der Unterschied in der Reversibilität der Propenadsorption liegt allerdings sicherlich in der im Vergleich zu TS-1 vorhandenen Reduzierbarkeit des  $\text{TiO}_2$ -Trägers begründet, was zu der von Nijhuis et al.<sup>[47]</sup> bei Propenadsorption an Au/ $\text{TiO}_2$  beobachteten Bildung der Propoxyspezies führt, die er für den reinen Träger nicht detektierte.

Indirekt bestätigte sich durch die in diesem Kapitel vorgestellten Versuche zur Vorbehandlung unter unterschiedlichen Gasgemischen, dass, wie auch von Louis et al. postuliert<sup>[111]</sup> wurde, der effektive Abtransport von Wasser während der vollständigen Reduktion von Gold eine große Rolle spielt, da die Wasserbildung unter Ar,  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  zu einer Desaktivierung des Katalysators führte, während bei Inhibierung eines Großteil der Goldzentren durch Zudosierung von Propen die Desaktivierung eine untergeordnetere Rolle spielte.

### 5.1.7 Katalysatordesaktivierung

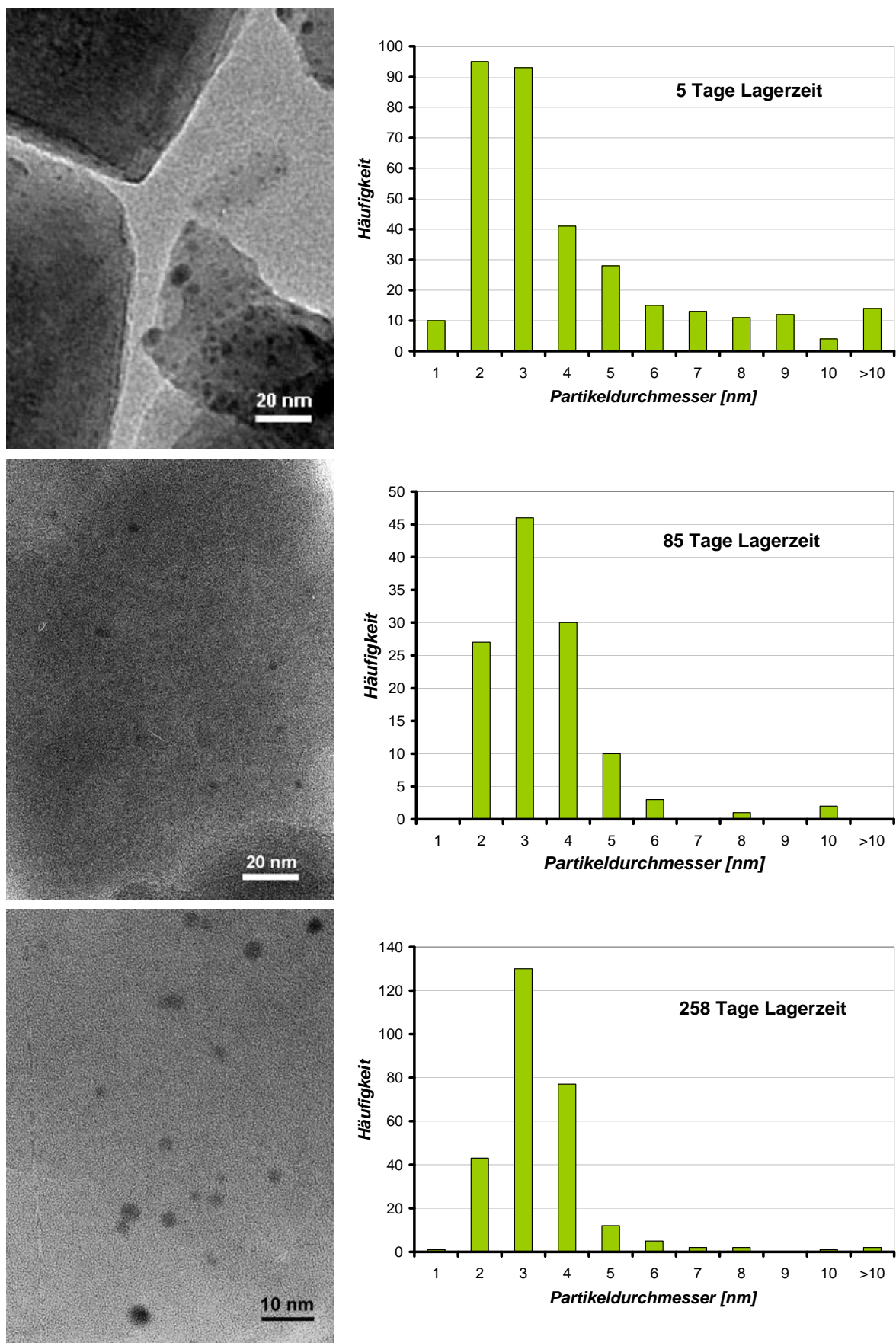
Die Lagerung von Goldkatalysatoren birgt das Risiko ihrer Desaktivierung. So beschäftigten sich einige Studien damit, wie man die Desaktivierung während der Katalysatorlagerung minimieren kann. So kamen Behm et al.<sup>[116]</sup> in ihrer Studie zu dem Schluß, dass bei Lagerung der reduzierten Probe im Kühlschrank bei  $7\text{ °C}$  unter Luft die Alterung begrenzt wird. Dagegen empfehlen Haruta et al.<sup>[115]</sup> und Louis et al.<sup>[115]</sup> die Lagerung der getrockneten Proben und ihre Reduktion erst kurz vor Einsatz in der Katalyse.

Wie anhand des Katalysators 10Au/TS-1-DP- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -D-TRTV (Charge „chm76“) gezeigt werden konnte, desaktivieren die Katalysatoren trotz luftdichter Verpackung und Aufbewahrung in der Dunkelheit eines Kühlschranks bei  $7\text{ °C}$  mit der Zeit (Tabelle 20).

**Tabelle 20:** Desaktivierungsverhalten des Katalysators 10Au/TS-1 (chm76) mit zunehmender Lagerungszeit. In-situ-Vorbehandlung:  $RT \xrightarrow{5h} 200^\circ\text{C}$ , Reaktionsbedingungen:  $T_{\text{Reaktor}} = 200^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{Probenahme}} = 90 \text{ min}$ , 300 mg Katalysatoreinwaage,  $\text{N}_2/\text{Propen}/\text{O}_2/\text{H}_2 = 7/1/1/1$  mit 23,3 ml/min  $\text{N}_2$  und je 3,3 ml/min Propen,  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2$ . PO-Propylenoxid, Pn-Propan, Et-Ethanal, Pr-Propanal, Ac-Aceton, SAP-Summe der Selektivitäten von Acrolein, 1- und 2-Propanol. Ergebnisse wurden blindumsatzkorrigiert.

Lagerzeit [d]	Umsatz [%]		Selektivitäten [%]							$r_{\text{PO}}^{\text{PO}} [\text{g}_{\text{PO}}/\text{h}\cdot\text{kg}_{\text{Kat}}]$	$H_{2,\text{eff.}} [\%]$
	$\text{C}_3\text{H}_6$	$\text{H}_2$	PO	$\text{CO}_2$	Pn	Et	Pr	Ac	SAP		
5	6,4	-	67,2	14,9	9,7	2,5	3,7	1,8	0,3	69	12
85	4,2	20	83,5	10,5	0,2	1,3	2,0	1,0	1,5	57	18
254	1,8	22	76,1	9,7	9,5	1,0	2,4	0,8	0,6	22	6

UV-Licht kann somit als Ursache ausgeschlossen werden. Dabei nimmt vor allem der Umsatz ab, während sich die Selektivitäten nur geringfügig ändern. Auf der Suche nach einem Grund für das Desaktivierungsverhalten wurde die Partikelgröße jeweils für die Ausbauproben des nach einer Lagerungszeit von 5, 85 und 254 Tagen in der PO-Synthese eingesetzten Katalysators mit Hilfe von TEM bestimmt (Abbildung 47). In der Ausbauprobe des nach 5 Tagen eingesetzten Katalysators überwiegen sehr kleine Partikel mit Partikelgrößen  $< 2 \text{ nm}$ , wobei jedoch auch einige wenige Partikel mit Durchmessern zwischen 11 und 20 nm gefunden wurden. Bei Untersuchung desselben Katalysators, der jeweils nach 85 und 258 Tagen Lagerzeit in der PO-Synthese eingesetzt worden war, konnte jedoch keine signifikante Steigerung der Partikelgröße festgestellt werden. Die mittleren Partikelgrößen waren sogar geringfügig kleiner und die Partikelgrößenverteilungen schmäler. Die Partikelgröße, bei der 50 % der ausgezählten Partikel kleiner sind, lag für die Ausbauproben nach allen 3 Lagerungszeiten bei 2,6 nm. Somit konnte mithilfe von TEM keine Steigerung der Partikelgröße mit zunehmender Lagerungszeit nachgewiesen werden.



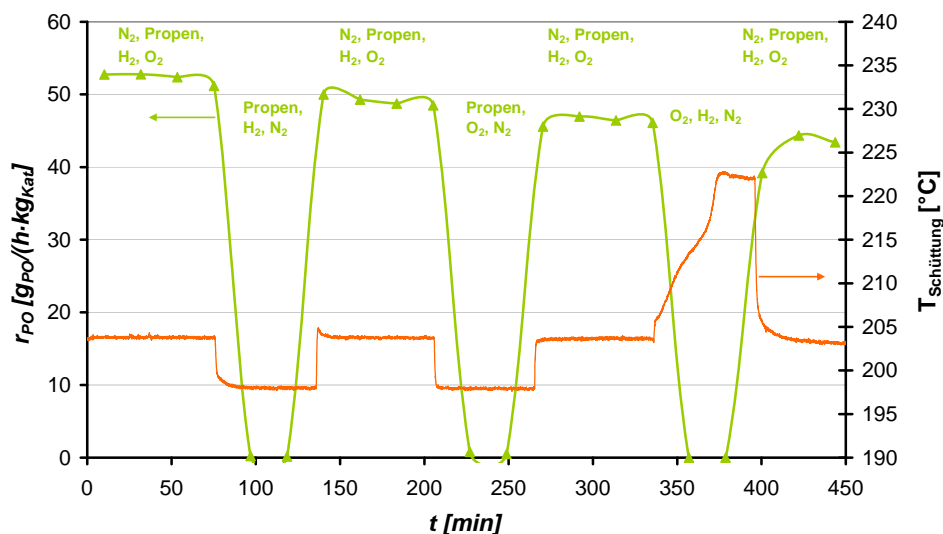
**Abbildung 47:** links) TEM-Aufnahme und rechts) Histogramm der Partikelgrößenverteilung der Ausbauprobe des Katalysators 10Au/TS-1-DP-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-D-TRTV (charge 76) der nach 5 Tagen, 85 Tagen und 258 Tagen Lagerzeit in der PO-Synthese eingesetzt wurde (vgl. Tabelle 20).

**Tabelle 21:** Einfluss der Lagerungszeit auf die mittlere Partikelgröße von 10Au/TS-1-Katalysatoren.

Lagerungszeit [d]	Mittlere Partikelgröße [nm]	Anzahl der ausgezählten Partikel
5	3,6	336
85	2,9	119
258	2,9	275

Generell liegt bei der Untersuchung per TEM bei  $\sim 1\text{-}2\text{ nm}$  die Grenze, unterhalb derer aufgrund zu geringer Auflösung und zu geringer Kontraste keine Goldpartikel mehr detektiert werden können. Da die Partikelgrößenverteilung an dieser Untergrenze abbricht, ist es möglich, dass kleinere Partikel unterhalb  $1\text{-}2\text{ nm}$  existieren, die, wie Yap et al.<sup>[110]</sup> vorschlagen, u. U. die aktive Spezies darstellen könnten. Würde die Anzahl dieser kleinen, im TEM unsichtbaren Partikel mit der Lagerungszeit abnehmen, wäre eine Zunahme der Partikelgröße über TEM nicht unbedingt feststellbar. Demnach kann auch eine Partikelgrößenänderung als Grund für die Aktivitätsabnahme nicht ganz ausgeschlossen werden.

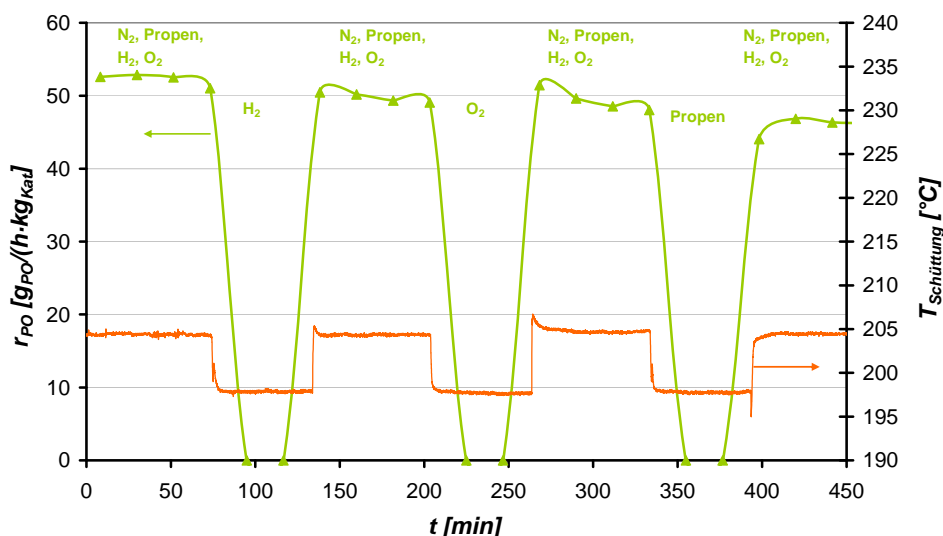
Das Desaktivierungsverhalten während der PO-Synthese der untersuchten 10Au/TS-1-Katalysatoren wurde bereits unter 5.1.2 erwähnt und diskutiert. Dabei konnte unter Reaktionsbedingungen eine Stabilität von 6 h bei  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  nachgewiesen werden. Im Rahmen der Untersuchung zur Vorbehandlung wurde jedoch eine starke Desaktivierung nach Vorbehandlung unter reinem Sauerstoff oder einer Mischung aus  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2$  festgestellt. Daraus ergab sich die Frage, inwiefern diese beobachtete Desaktivierung auch bei  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  bei einem bereits in-situ vorbehandelten Katalysator auftritt. Dazu wurde der Katalysator mit einer Heizrate von  $175\text{ K}$  im Eduktgasgemisch aufgeheizt, und es wurden eine Stunde lang die Umsätze und Selektivitäten in der PO-Synthese unter diesen Bedingungen bestimmt. Anschließend wurde jeweils für eine Stunde der Volumenstrom eines der Reaktivgase  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$  und Propen durch  $\text{N}_2$  ersetzt, um im Anschluss wieder die Umsätze und Selektivitäten in der PO-Synthese zu bestimmen. Wie in Abbildung 48 zu sehen ist, resultierte dabei jeweils nur eine moderate Abnahme der Reaktivität nach Behandlung des Katalysators mit nur 2 von 3 Reaktivgasen. Bei Dosierung von  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$  und  $\text{N}_2$  wurde eine starke Erhöhung der Schüttungstemperatur festgestellt, die abnahm, sobald wieder Propen zudosiert wurde. Dies kann auf die exotherme Totaloxidation von  $\text{H}_2$  zurückgeführt werden.



**Abbildung 48:** Bildungsgeschwindigkeit von PO für den Katalysator 10Au/TS-1-DP-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-D-TRTV (Charge chm123) und die in der Schüttung resultierende Temperatur bei einer Reaktortemperatur von 200 °C. Eduktgasgemisch: N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/Propen=7/1/1/1, S.V.=6660 ml/(h·kg<sub>Kat</sub>).

Auch bei Wiederholung dieses Versuchs bei 200 °C und Unterbrechung der Reaktion durch Dosierung von jeweils reinem H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> und Propen (10 ml/min) wurden keine abrupten Umsatzeinbrüche festgestellt (Abbildung 49). Über die gesamte Versuchsdauer von 7 ½ h war für diese Katalysatorcharge „chm126“ jedoch ein kontinuierlicher, leichter Umsatzrückgang von 4,1 % auf 3,6 % feststellbar. Diese Desaktivierung hatte jedoch kaum Einfluss auf die Selektivitäten, weshalb das Diagramm der Bildungsgeschwindigkeit von PO sehr dem Umsatzverhalten ähnelt. Im Gegensatz zur Vorbehandlung (langsames Aufheizen auf 200 °C) scheint eine oxidative Atmosphäre keinen großen Beitrag zur Desaktivierung eines bereits vorbehandelten Katalysators zu leisten. Eine kürzlich veröffentlichte Studie zur Reaktionskinetik der Reaktion bestätigt dieses Ergebnis und kommt sogar zu dem Schluss, dass Sauerstoff den Desaktivierungsprozess verlangsamt und die Reaktivierung bei 300 °C (10 % O<sub>2</sub> in He) erleichtert.<sup>[148]</sup>





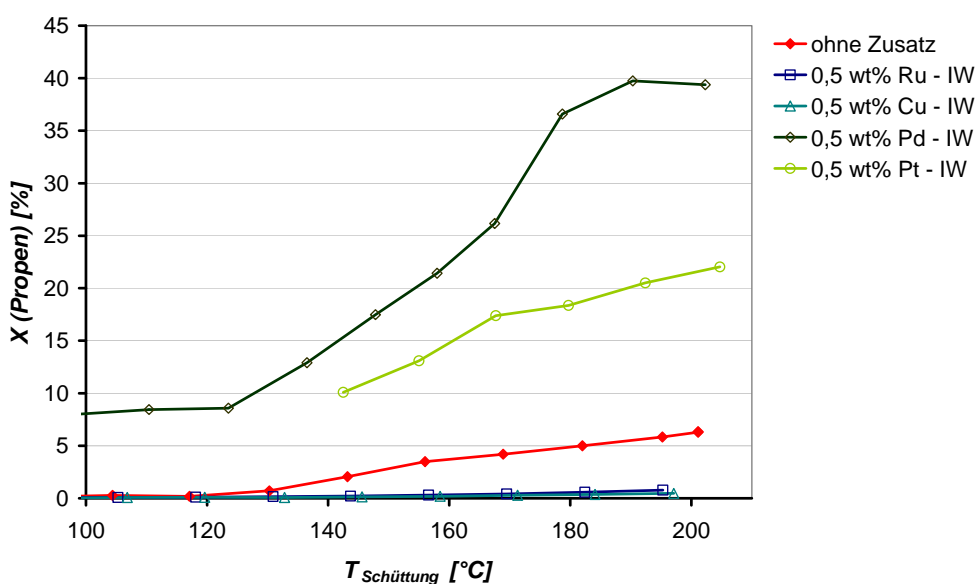
**Abbildung 49:** Änderung der PO-Bildungsrate des Katalysators 10Au/TS-1-DP-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-D-TRTV (Charge 126) unter Eduktgasgemisch nach jeweils 1 stündiger Unterbrechung durch Behandlung unter 10 ml/min H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> bzw. Propen bei gleichzeitiger Aufzeichnung der Schüttungstemperatur bei einer Reaktortemperatur von 200 °C. Eduktgasgemisch: N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/Propen=7/1/1/1, S.V.=6660 ml/(h·g<sub>Kat</sub>).

## 5.2 Propenepoxidierung mit bimetallicen Goldkatalysatoren

### 5.2.1 Präparation über trockene Imprägnierung (IW)

Im Rahmen der Untersuchung zum Promotoreffekt von Zweitmetallen wurden bimetalliche 10Au0,5M/TS-1-Katalysatoren mit angestrebten Metallgehalten von 10 Ma.% Gold und 0,5 Ma.% Zweitmetall (M=Ru, Pt, Pd und Cu) über trockene Imprägnierung (IW, vgl. Kapitel 4.2.3) eines zuvor über Fällung (DP) präparierten Au-Katalysators präpariert. Für Cu und Pd wurden dabei die Nitrate, für Ru und Pt die Chloride als Vorläuferverbindung verwendet.

In der anschließenden PO-Synthese zeigte sich, dass die Imprägnierung eines bereits über Fällung präparierten und getrockneten Goldkatalysators für alle vier getesteten Metalle zu einer vollständigen Desaktivierung bezüglich der Bildung von PO führte. Während dabei bei einer Reaktortemperatur von 200 °C nach Zusatz von Cu und Ru jeweils ein Umsatzeinbruch von 6,3 % für den monometallischen auf 0,4 % für den Cu- und 0,7 % für den Ru-haltigen Katalysator festgestellt wurde, wurde bei Zusatz von Pd bzw. Pt als Zweitmetall eine Umsatzsteigerung auf 40 % bzw. 20 % festgestellt (Abbildung 50).



**Abbildung 50:** Vergleich der Umsätze im Temperaturbereich von 100 °C bis 200 °C für bimetallische 10Au0,5M/TS-1-IW-Katalysatoren (M=Ru, Cu, Pd, Pt). Reaktionsbedingungen: 300 mg Katalysatoreinwaage,  $\text{N}_2/\text{Propen}/\text{O}_2/\text{H}_2=7/1/1/1$  mit 23,3 ml/min  $\text{N}_2$  und je 3,3 ml/min Propen,  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2$ , Temperaturprogramm:  $\text{RT} \xrightarrow{5\text{h}} 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Probenahmenabstand: 21 min.

Diese Steigerung wurde jedoch allein durch Bildung von  $\text{CO}_2$  und Propan erzielt. Dies deutet auf die Bildung von monometallischen Pd- und Pt-Partikeln hin, die für ihre Hydrieraktivität bekannt sind. Gleichzeitig deutet das Fehlen von PO im Produktgasgemisch entweder auf eine Desaktivierung der Goldnanopartikel oder auf eine katalytische Zersetzung von PO an Pd- bzw. Pt-Partikeln zu  $\text{CO}_2$  hin. Zusammenfassend kann man also feststellen, dass die nachträgliche Imprägnierung eines zuvor über DP präparierten, unkalzinierten Au-Katalysators mit einer Lösung eines Zweitmetalls zur vollständigen Desaktivierung bezüglich der Bildung von PO führte.

Hierfür existieren zwei mögliche Erklärungen: Zum einen ist es möglich, dass die Zweitmetallpartikel die Goldpartikel bedecken und somit die Aktivität senken. Zum anderen konnten Bond und Moreau in einer Studie zeigen, dass es möglich ist, schlecht dispergierte Partikel der Goldvorläuferverbindung in Wasser und gesinterte Goldpartikel in Königswasser zu redispersieren und durch Einstellen des passenden pH-Wertes ihre Aktivität wieder herzustellen.<sup>[144]</sup> Im Falle der Zugabe des Zweitmetalls via Imprägnierung mit einer Lösung der Metallvorläuferverbindung können die zuvor gut dispergierten Goldpartikel daher wieder in Lösung gehen. Es ist zu erwarten, dass im Anschluss an die trockene Imprägnierung bei Eindampfen des Lösungsmittels große, sphärische Au-Partikel entstehen, die nur eine geringe Grenzfläche mit dem Träger aufweisen, wie es Haruta für monometallische Au-Katalysatoren

beschreibt.<sup>[8]</sup> Mit 0,2 % statt 3,1 % Umsatz stellten auch Uphade et al.<sup>[90]</sup> einen Aktivitätsrückgang nach Imprägnierung eines kalzinierten Au/Ti-MCM-41-Katalysators mit CsCl in der PO-Synthese fest. Sie führten dies auf gestiegene Partikelgrößen zurück, die sich, so vermuteten sie, ausgelöst durch den direkten Kontakt zwischen Chloridionen und Goldpartikeln, während der Imprägnierung gebildet hatten. In der anschließenden PO-Synthese wurden für diese Katalysatoren PO-Selektivitäten von über 90 % erreicht, obwohl gleichzeitig über mittlere Partikelgrößen von 10-20 nm berichtet wurde und andererseits in der Literatur entweder sehr kleine, mittels TEM nicht detektierbare Goldpartikel<sup>[38]</sup> oder Goldpartikel im Bereich von 2-5 nm<sup>[8]</sup> für die PO-Bildung verantwortlich gemacht werden.

### 5.2.2 Präparation über Cofällung (CP)

Im Rahmen der Untersuchung zum Promotoreffekt von Zweitmetallen wurden bimetallische Katalysatoren mit angestrebten Metallgehalten von 10 Ma.% Gold und 0,5 Ma.% Zweitmetall über Cofällung präpariert (vgl. Kapitel 4.2.3). Eine Übersicht über die präparierten und in der PO-Synthese getesteten Katalysatoren gibt Tabelle 22.

Beim Vergleich der Bildungsraten zu PO während des Aufheizens ( $RT \xrightarrow{s_h} 200\text{ °C}$ ) stellt man fest, dass bei Temperaturen von 150 °C und höher für keinen der bimetallischen Katalysatoren eine Steigerung der PO-Bildungsrate im Vergleich zum monometallischen Goldkatalysator detektiert werden konnte (Abbildung 51). Unterhalb von 150 °C konnten dagegen durch den Zusatz von Zweitmetallen synergistische Effekte erzielt werden.

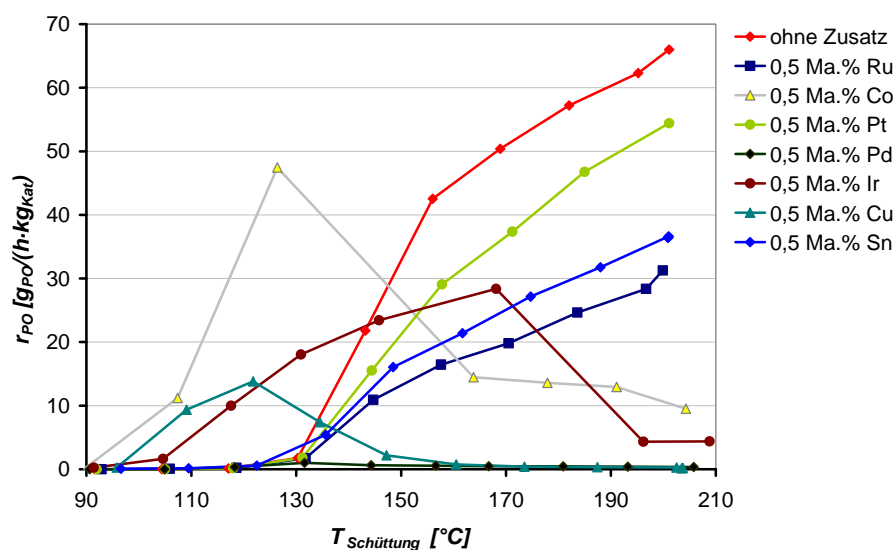
Bemerkenswert ist dabei vor allem die gesteigerte PO-Bildungsrate im Bereich von 100-140 °C durch die Cofällung mit Cobalt. So zeigte der Katalysator 10Au0,5Co/TS-1 mit  $44\text{ g}_{\text{PO}}/(\text{h}\cdot\text{kg}_{\text{Kat}})$  bei 125 °C die höchste PO-Bildungsrate und mit 3 % die niedrigste Selektivität zu Propan. Dabei betrug der Umsatz 4,5 %, während für den monometallischen Katalysator lediglich ein Umsatz von 0,5 % detektiert wurde.

Ausser für Cobalt wurde mit  $12\text{ g}_{\text{PO}}/(\text{h}\cdot\text{kg}_{\text{Kat}})$  und  $14\text{ g}_{\text{PO}}/(\text{h}\cdot\text{kg}_{\text{Kat}})$  auch für Kupfer und Iridium als Zweitmetall eine Steigerung der PO-Bildungsrate bei 125 °C erzielt. Für diese drei Zweitmetalle wurden bei Temperaturen  $< 130\text{ °C}$  die höchsten PO-Selektivitäten in diesem Bereich detektiert (Abbildung 52).

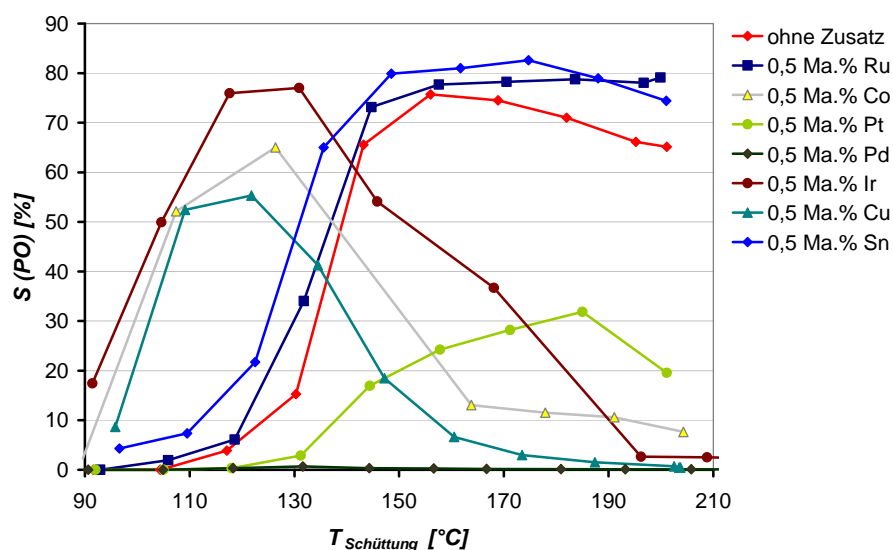
**Tabelle 22:** Vergleich der Aktivität von bimetalischen 10Au0,5M/TS-1-CP-DP-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-D-TRTV-Katalysatoren in der PO-Synthese bei verschiedenen Temperaturen. Reaktionsbedingungen: Katalysatoreinwaage=300 mg, N<sub>2</sub>/Propen/H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>=7/1/1/1, SV=6660 ml/(h·kg<sub>Kat</sub>), SAP-Summe der Selektivitäten zu Ethanal, Acrolein, Propanal, Aceton, 1- und 2-Propanol.

Katalysator	T <sub>Schüttung</sub> [°C]	r <sub>PO</sub> [g <sub>PO</sub> /(h·kg <sub>Kat</sub> )]	X <sub>Propen</sub> [%]	H <sub>2,eff.</sub> [%]	Selektivität [%]			
					PO	CO <sub>2</sub>	Propan	SAP
10Au/TS-1	100	0	0,2	0	0	0	97	3
	125	1	0,5	1	11	3	85	1
	<b>150</b>	<b>33</b>	2,8	13	72	6	18	4
	<b>200</b>	<b>69</b>	6,2	11	67	18	8	7
10Au0,5Ru/TS-1	100	0	0,2	0	1	0	87	12
	125	1	0,3	3	20	5	72	3
	150	13	1,0	15	75	7	15	3
	200	31	2,5	17	79	10	5	6
10Au0,5Co/TS-1	<b>100</b>	<b>6,5</b>	0,8	2	32	30	30	8
	<b>125</b>	<b>44</b>	4,5	7	65	22	3	10
	150	24	6,0	3	33	55	2	10
	200	10	7,5	1	8	80	3	9
10Au0,5Ir /TS-1	<b>100</b>	<b>1</b>	0,1	3	38	3	50	9
	<b>125</b>	<b>14</b>	1,0	30	77	5	15	3
	150	24	3,0	14	50	10	36	4
	200	4	11,5	0	3	92	3	2
10Au0,5Pd /TS-1	100	0	5,2	0	0	66	30	4
	125	0,3	8,0	0	0	63	33	4
	150	0,5	13,0	0	0	51	43	6
	200	0,2	25,0	0	0	38	60	2
10Au0,5Pt/TS-1	100	0	1,9	0	0	0	100	0
	125	1	3,5	1	2	0	97	1
	150	21	6,5	10	20	2	77	1
	200	54	17,0	8	20	6	72	2
10Au0,5Cu/TS-1	<b>100</b>	<b>3</b>	0,5	2	24	23	40	13
	<b>125</b>	<b>12</b>	1,4	7	52	13	7	28
	150	2	0,8	2	17	49	15	19
	200	0	2,5	0	1	49	5	45
10Au0,5Sn/TS-1	100	0	0,0	0	5	0	83	12
	125	2	0,1	1	30	12	53	5
	150	17	1,3	12	80	7	8	5
	200	36	3,2	13	75	16	4	5

Dabei ist das Ergebnis für Iridium als Zweitmetall vor allem deshalb interessant, weil für den Katalysator 10Au0,5Ir/TS-1 bei Temperaturen um 125 °C einerseits mit 77 % die höchste PO-Selektivität gemessen wurde und er gleichzeitig mit 30 % die höchste Wasserstoffeffektivität aller Katalysatoren im ganzen getesteten Temperaturbereich erzielte. Eine leichte Steigerung der Wasserstoffeffektivität wurde auch bei Einsatz von Ru als Zweitmetall festgestellt. Dieser Katalysator zeigte zwar mit 2,5 % bei 200 °C einen geringeren Umsatz als der monometallische Goldkatalysator, wies aber mit 79 % bei 200 °C vergleichsweise hohe PO-Selektivitäten auf (Abbildung 52 und Tabelle 22).



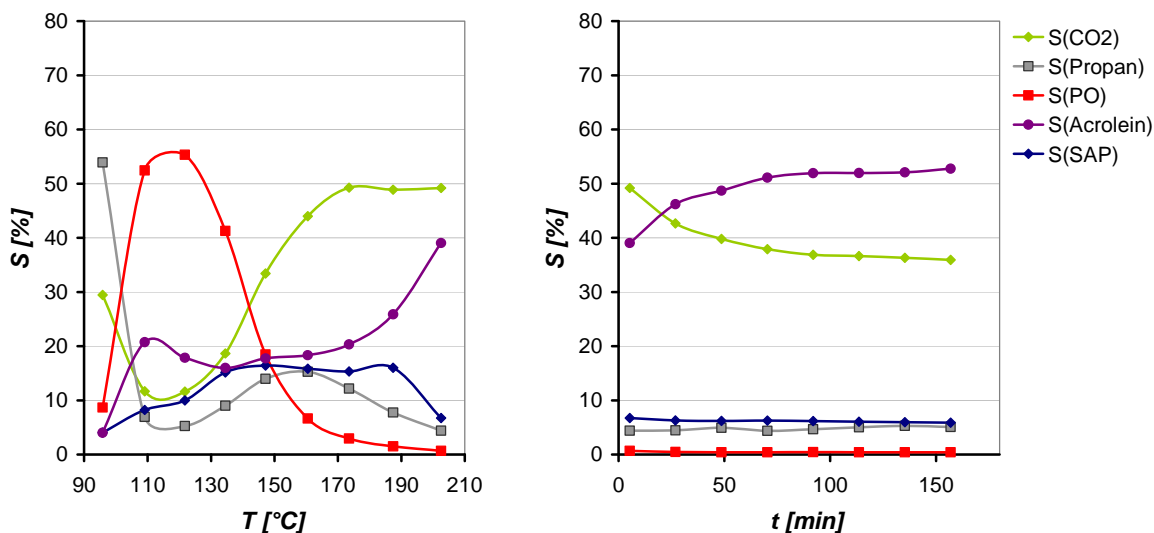
**Abbildung 51:** Vergleich der Bildungsraten zu PO von bimetallic 10Au0,5M/TS-1-Katalysatoren in der PO-Synthese. Reaktionsbedingungen: Katalysatoreinwaage=300 mg,  $N_2/Propen/H_2/O_2=7/1/1/1$ , S.V.=6660 ml/(h·kg<sub>Kat</sub>), Temperaturprogramm: RT  $\xrightarrow{5h}$  200 °C.



**Abbildung 52:** Selektivität zu PO für 10Au0,5M/TS-1-DP-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Katalysatoren in der PO-Synthese. Reaktionsbedingungen: Katalysatoreinwaage=300 mg,  $N_2/Propen/H_2/O_2=7/1/1/1$ , S.V.=6660 ml/(h·kg<sub>Kat</sub>), Temperaturprogramm: RT  $\xrightarrow{5h}$  200 °C.

Kupfer dagegen war das einzige Zweitmetall, für das bei Temperaturerhöhung eine Selektivitätsverschiebung von PO zu Acrolein detektiert wurde (Abbildung 53). So wurde beispielsweise bei 200 °C eine Acroleinselektivität von bis zu 52 % beobachtet. Acroleinbildung an einem Kupferkatalysator wurde auch von Kahn et al. im Falle der

Direktoxidation von Propen mit molekularem Sauerstoff an einem Cu/SiO<sub>2</sub>-Katalysator bei 375 °C nachgewiesen.<sup>[36]</sup> Dabei betrug die Acroleinselektivität 60 %.

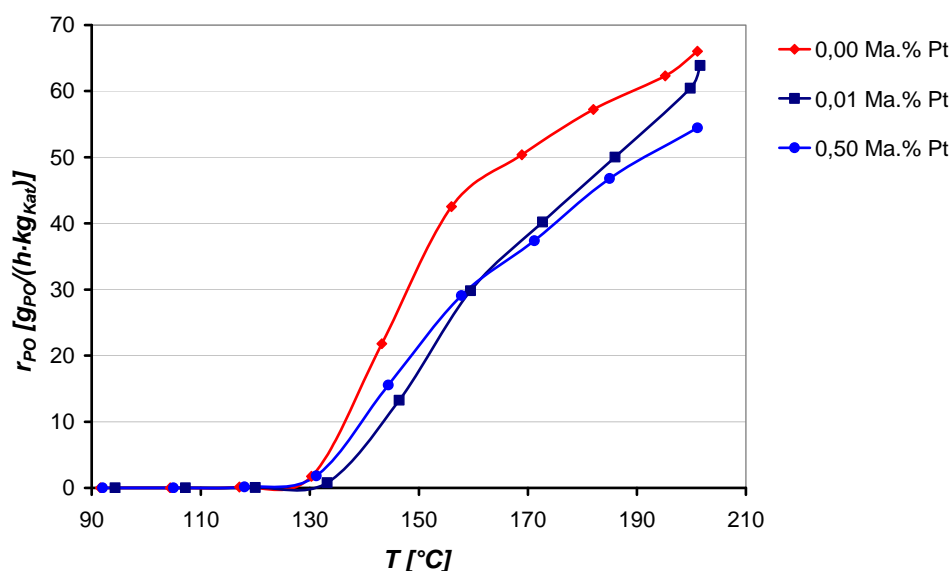


**Abbildung 53:** Entwicklung der Selektivitäten mit zunehmender Temperatur und Reaktionszeit für einen 10Au0,5Cu/TS-1-Katalysator in der PO-Synthese. Reaktionsbedingungen: Katalysatoreinwaage=300 mg, N<sub>2</sub>/Propen/H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>=7/1/1/1, S.V.=6660 ml/(g<sub>Kat</sub> · h), Temperaturprogramm: RT  $\xrightarrow{5h}$  200 °C.

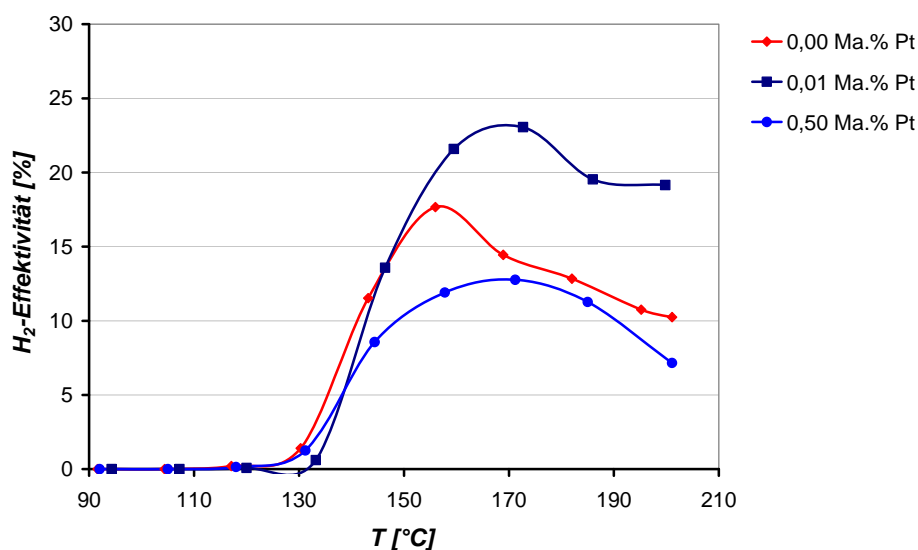
Bei 200 °C zeigte der 10Au0,5Pt/TS-1-Katalysator mit 54 g<sub>PO</sub>/(h·kg<sub>Kat</sub>) die zweithöchste PO-Bildungsrate nach dem monometallischen Au-Katalysator. Gleichzeitig erreichte er 17 % Umsatz, was nur von dem Katalysator 10Au/0,5Pd/TS-1 mit 25 % Propenumsatz bei 200 °C übertroffen wurde (Tabelle 22). Die PO-Selektivitäten für den Au-Pt/TS-1 waren jedoch nur gering ( $S(\text{PO})_{T=200\text{ °C}}=20\%$ ) und Au-Pd/TS-1-CP bildete im ganzen Temperaturbereich kein PO. Stattdessen wurde nach Zusatz von beiden Metallen eine hohe Selektivität zu Propan detektiert, was aufgrund der bekannten Hydrieraktivitäten dieser beiden Metalle nicht weiter erstaunt.

Es steht allerdings im Gegensatz zu Ergebnissen von Zwijnenburg et al., die bei Temperaturen unterhalb 100 °C keine Propanbildung für einen Au-Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>-Katalysator mit einem sehr ähnlichem Au/Pt-Verhältnis von 95/5 fanden. Im Einklang mit den gezeigten Ergebnissen stellten auch sie bei 100 °C eine mit 1,0 % statt mit 1,2 % etwas geringere PO-Ausbeute für den Pt-haltigen Katalysator im Vergleich zum monometallischen Goldkatalysator fest, erzielten aber gleichzeitig eine Verringerung des H<sub>2</sub>O/PO-Verhältnisses von 29 auf 9,3 und steigerten somit die Wasserstoffeffektivität.<sup>[97]</sup> Diese Steigerung der Wasserstoffeffektivität konnte für den in diesem Kapitel vorgestellten 10Au0,5Pt/TS-1-Katalysator trotz vergleichbarem Au/Pt-Verhältnis von 100/5 nicht festgestellt werden, wobei allerdings der

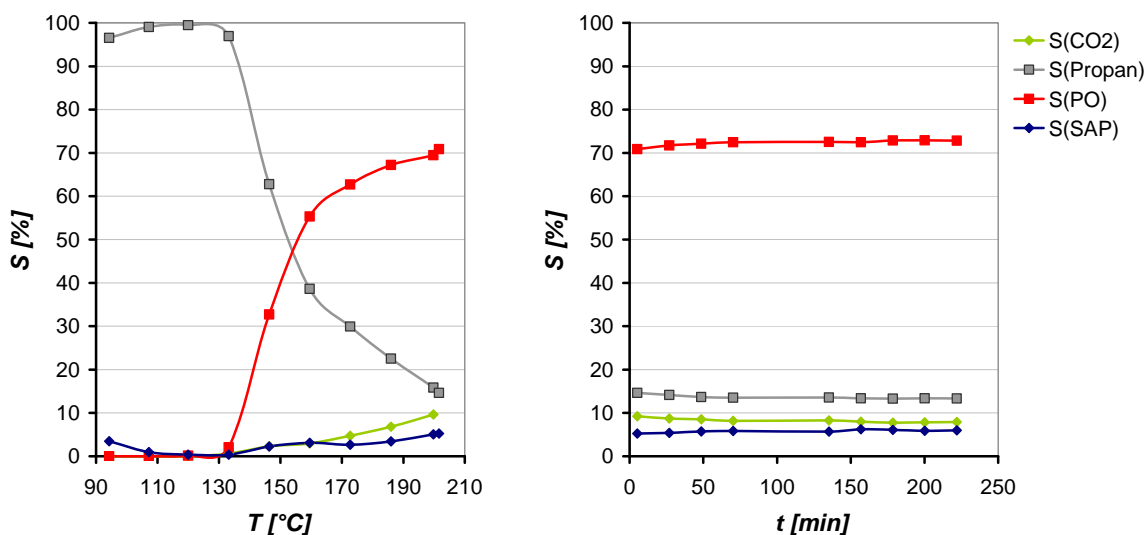
monometallische Katalysator mit 11 % bei 200 °C von vornherein eine höhere Wasserstoffeffektivität zeigte als der Vergleichskatalysator aus der Literatur. Da allerdings für den verwendeten TS-1-Träger und die Fällungsmethode in der Regel ein nominaler Goldgehalt von 10 Ma.% zu einem realen Goldgehalt von lediglich 0,05 Ma.% führt, wurde ein weiterer Au-Pt/TS-1-Katalysator mit einem nominellen Pt-Gehalt von 0,01 Ma.% und somit einem nominellen Au/Pt-Verhältnis von 100/1 präpariert. In der anschließenden PO-Synthese zeigte dieser 10Au-0,01Pt/TS-1-Katalysator bei 200 °C im Vergleich zum monometallischen Katalysator nur eine leicht verringerte PO-Bildungsrate (Abbildung 54). Gleichzeitig konnte durch den verminderten Pt-Anteil die H<sub>2</sub>-Effektivität von 10 % auf 20 % bei 200 °C gesteigert werden (Abbildung 55). Wie in der Selektivitätenverteilung in Abhängigkeit von Temperatur und Reaktionszeit bei 200 °C in Abbildung 56 zu sehen ist, wurde im Gegensatz zu den Ergebnissen von Zwijnenburg et al.<sup>[97]</sup> auch für diesen 10Au0,01Pt/TS-1-Katalysator erst ab einer Temperatur von 130 °C PO gebildet, während unterhalb mit annähernd 100 % Selektivität Propanbildung stattfand. Der gefundene Selektivitätsverlauf unterscheidet sich somit nicht wesentlich von dem des monometallischen Goldkatalysators.



**Abbildung 54:** Einfluss der Pt-Konzentration auf die PO-Bildungsrate für 10AuPt/TS-1-CP-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-D-Katalysatoren in der PO-Synthese. Reaktionsbedingungen: 300 mg Katalysatoreinwaage, N<sub>2</sub>/Propen/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>=7/1/1/1 mit 23,3 ml/min N<sub>2</sub> und je 3,3 ml/min Propen, O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>, Temperaturprogramm: RT  $\xrightarrow{5h}$  200 °C, Probenahmenabstand: 21 min.



**Abbildung 55:** Einfluss der Pt-Konzentration auf die  $H_2$ -Effektivität für 10AuXPt/TS-1-DP- $Na_2CO_3$ -D-Katalysatoren in der PO-Synthese. Reaktionsbedingungen: 300 mg Katalysatoreinwaage,  $N_2/Propen/O_2/H_2=7/1/1/1$  mit 23,3 ml/min  $N_2$  und je 3,3 ml/min Propen,  $O_2$  und  $H_2$ , Temperaturprogramm:  $RT \xrightarrow{5h} 200^\circ C$ , Probenahmenabstand: 21 min.

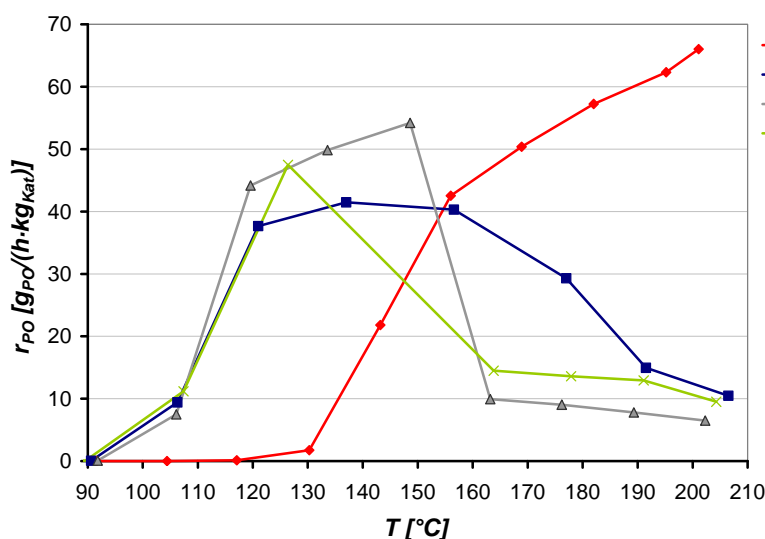


**Abbildung 56:** Entwicklung der Selektivitäten in der PO-Synthese mit steigender Temperatur ( $RT \xrightarrow{5h} 200^\circ C$ , links) und mit zunehmender Reaktionszeit bei  $200^\circ C$  (rechts) für den Katalysator 10Au0,01Pt/TS-1-CP- $Na_2CO_3$ -D-TRTV. Reaktionsbedingungen: 300 mg Katalysatoreinwaage,  $N_2/Propen/O_2/H_2=7/1/1/1$  mit 23,3 ml/min  $N_2$  und je 3,3 ml/min Propen,  $O_2$  und  $H_2$ , SAP - Summe der Selektivitäten zu Ethanal, Acrolein, Propanal, Aceton, 1-, und 2-Propanol).

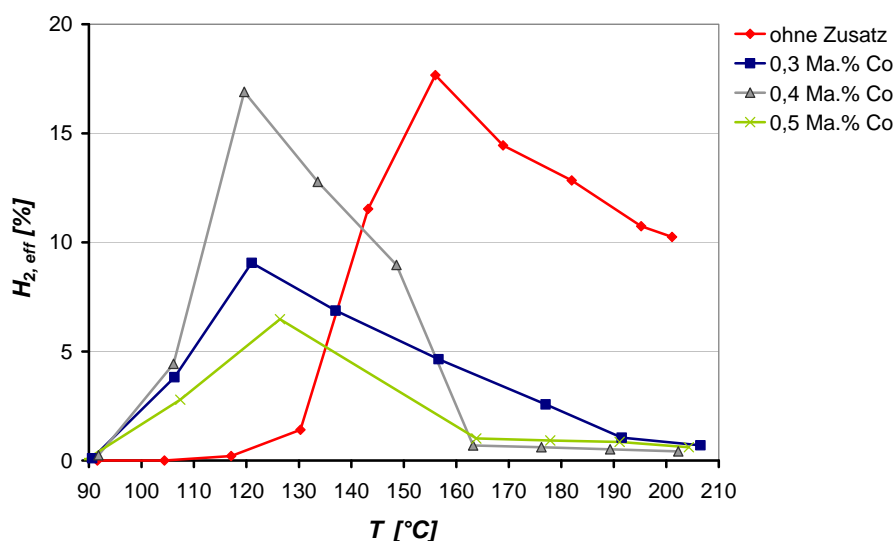


### 5.3 Promotoreinfluss von Cobalt

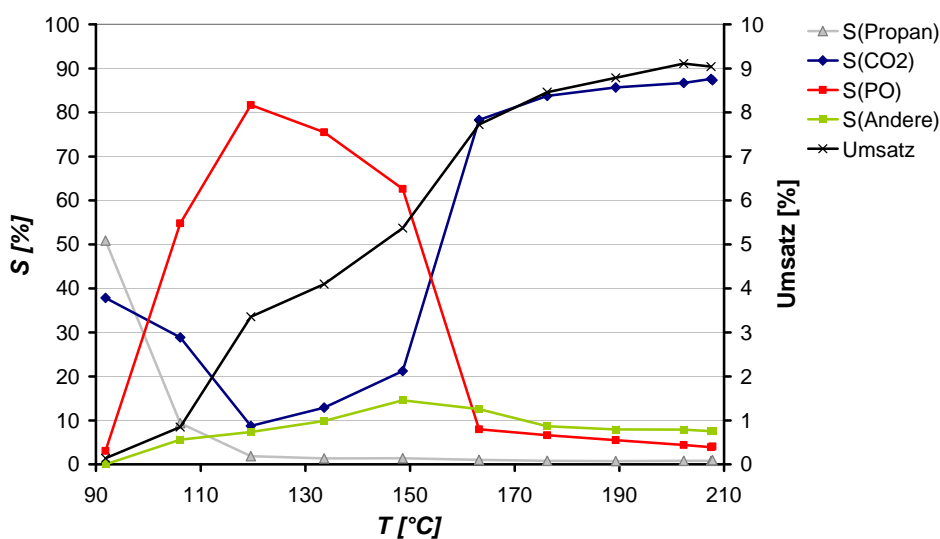
In einer Variation der Cobaltgehalte zwischen 0,3 und 0,5 Ma.% zeigte der 10Au0,4Co/TS-1-Katalysator die beste Performance. Mit einer PO-Bildungsrate von bis zu 54 g<sub>PO</sub>/(h·kg<sub>Kat</sub>) bei 150 °C erreichte dieser Katalysator sogar ein besseres Ergebnis als ein Au-Ba/Ti-TUD-Katalysator, der von Lu et al.<sup>[140]</sup> beschrieben wurde. Von den getesteten Au-Co/TS-1-Katalysatoren wies er die höchste Selektivität zu PO und die höchste Wasserstoffeffektivität von 17 % bei einer Temperatur von 120 °C auf (Abbildung 57 und Abbildung 58). Die Verteilung der Selektivitäten war für alle getesteten bimetallicischen Au-Co-Katalysatoren ähnlich, aber je höher der Cobaltgehalt im Katalysator war desto niedriger war die Aktivierungstemperatur für die Totaloxidation zu CO<sub>2</sub> (Abbildung 59). Wie in Abbildung 57 zu sehen ist, zeigte der Katalysator mit dem niedrigsten Cobaltgehalt von 0,3 Ma.% selbst bei 160 °C noch eine beträchtliche PO-Bildungsrate. Insgesamt waren die PO-Bildungsraten jedoch etwas niedriger als für den 10Au0,4Co/TS-1-Katalysator im Temperaturbereich zwischen 120 °C und 150 °C (Abbildung 57).



**Abbildung 57:** PO-Bildungsgeschwindigkeiten von bimetallicischen Au-Co-Katalysatoren unterschiedlicher Co-Gehalte im Vergleich mit der eines monometallicischen Au/TS-1-Katalysators. Reaktionsbedingungen: C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>=3,3/3,3/3,3/23,3 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>, S.V. = 6600 cm<sup>3</sup>·g<sub>Kat</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>, Temperaturprogramm= RT  $\xrightarrow{5h}$  200 °C, Probenahmeintervall: 21 min.



**Abbildung 58:** Vergleich der  $H_2$ -Effektivitäten in der PO-Synthese für bimetallische 10AuCo/TS-1-Katalysatoren unterschiedlicher Cobaltgehalte ( $x= 0,3, 0,4$  und  $0,5$  Ma.%) im Vergleich zur  $H_2$ -Effektivität eines monometallischen 10Au/TS-1-Katalysators. Reaktionsbedingungen:  $C_3H_6/H_2/O_2/N_2=3,3/3,3/3,3/23,3$   $cm^3 \cdot min^{-1}$ , S.V. =  $6600$   $cm^3 \cdot g_{Kat}^{-1} \cdot h^{-1}$ , Temperaturprogramm= RT  $\xrightarrow{5h}$   $200$   $^{\circ}C$ , Probenahmeintervall: 21 min.

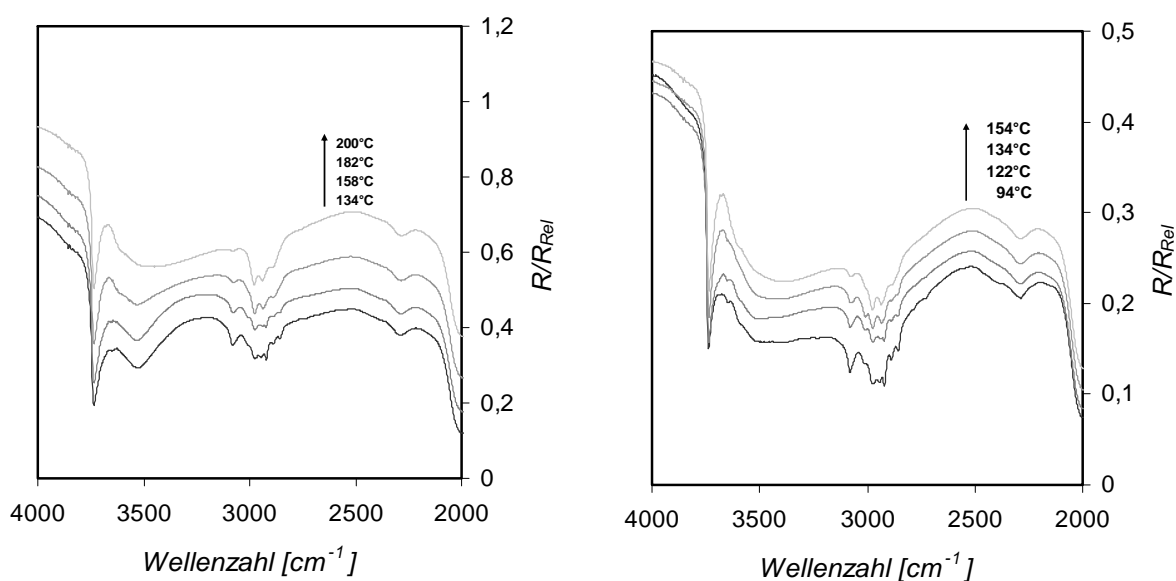


**Abbildung 59:** Abhängigkeit von Umsatz und Produktselektivitäten für den 10Au0,4Co/TS-1-Katalysator in Abhängigkeit von der Schüttungstemperatur. Reaktionsbedingungen:  $C_3H_6/H_2/O_2/N_2=3,3/3,3/3,3/23,3$   $cm^3 \cdot min^{-1}$ , S.V. =  $6600$   $cm^3 \cdot g_{Kat}^{-1} \cdot h^{-1}$ , Temperaturprogramm= RT  $\xrightarrow{5h}$   $200$   $^{\circ}C$ , Probenahmeintervall: 21 min, SWP: Summe weiterer Produkte bestehend aus Acrolein, Propanal, Aceton, 1- und 2-Propanol.

Ein signifikanter Anstieg der Totaloxidation zu  $CO_2$  und  $H_2O$  wird für den 10Au0,4Co/TS-1-Katalysator bei Temperaturen oberhalb von  $150$   $^{\circ}C$  gemessen. Dieser Anstieg an  $H_2$ -Verbrennung wird auch für Goldkatalysatoren berichtet, die mit Calcium, Strontium und

Barium dotiert waren.<sup>[140]</sup> Da diese Verschiebung der Selektivität zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O für den monometallischen Goldkatalysator nicht beobachtet wurden, zeigte dieser Katalysator bei Temperaturen oberhalb von 160 °C die beste Performance. Wasserstoffeffektivität [%] = Bildung PO [mol] / Verbrauch H<sub>2</sub> [mol] · 100

Eine Verschiebung der PO-Bildung zu niedrigeren Temperaturen durch Zugabe von Co konnte auch bei einem Vergleich von in-situ-DRIFTS-Untersuchungen eines 10Au/TS-1- und eines 10Au<sub>0,4</sub>Co/TS-1-Katalysators bestätigt werden (Abbildung 60). Dazu wurde der Katalysator jeweils in die Probenzelle eingebaut, und diese wurde mit Stickstoff gespült. Der Katalysator wurde analog dem katalytischen Versuch ohne Vorbehandlung mit 2 K/min von 20 °C auf 200 °C im Eduktgasgemisch (N<sub>2</sub>/Propen/H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>=7/1/1/1) aufgeheizt. Alle zwei Minuten wurde jeweils ein IR-Spektrum von Probe und Referenz aufgezeichnet und der Produktgasstrom wurde mittels MS analysiert.

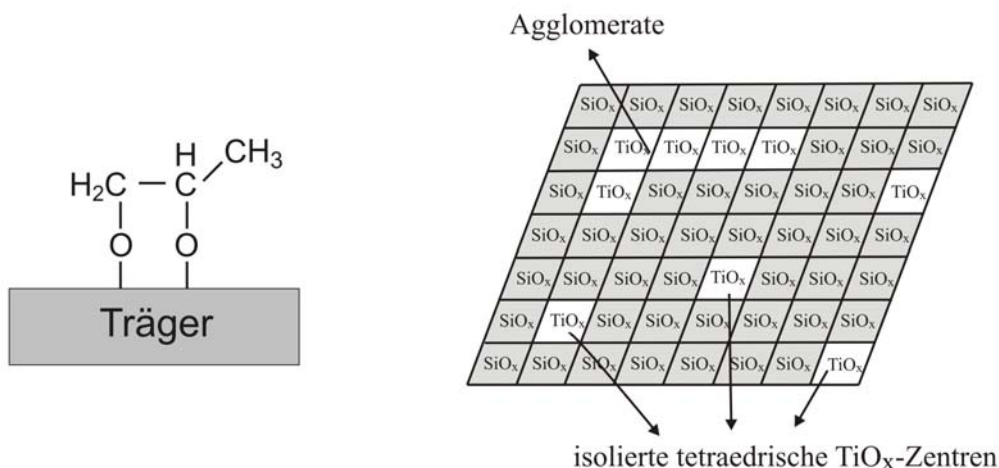


**Abbildung 60:** In-situ DRIFTS-Spektren von der Entwicklung der CH-Streckschwingungsbanden in der Propenepoxidierung mit zunehmender Temperatur. Links: 10Au/TS-1, rechts: 10Au<sub>0,4</sub>Co/TS-1.

Ein Vergleich der CH-Streckschwingungen von 10Au<sub>0,4</sub>Co/TS-1 mit den Streckschwingungen von 10Au/TS-1 in den in-situ Experimenten bestätigt, dass im Falle des bimetalischen Katalysators adsorbiertes Propen schon bei niedrigeren Temperaturen messbar umgesetzt wird als bei Einsatz des monometallischen Katalysators. Während die CH-Streckschwingungen von Propen (2856, 2888, 2920, 2942, 2980 und 3082 cm<sup>-1</sup>) in den Spektren des monometallischen 10Au/TS-1-Katalysators bei 158 °C noch vollständig erhalten waren, zeigte der bimetalische Katalysator schon die typischen Banden, die auch bei PO-

Adsorption in diesem Wellenzahlbereich gefunden werden. Laut Literatur entsprechen sie  $\nu(\text{as})\text{CH}_2$  bei  $2979\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{as})\text{CH}_3$  bei  $2939\text{ cm}^{-1}$  und der symmetrischen Streckschwingung der Methylengruppe bei  $2883\text{ cm}^{-1}$  und können der zweizähligen Propoxyspezies zugeordnet werden.<sup>[25]</sup>

Die Frage, ob diese Reaktionsspezies ein Reaktionsintermediat der PO-Synthese darstellt, wie Nijhuis<sup>[138]</sup> dies vorschlägt, oder ob sie, wie Mul et al.<sup>[25]</sup> vorschlagen, schon ein Produkt des Desaktivierungsprozesses ist, das in einer Folgereaktion weiter zu Carboxylaten reagiert, konnte nicht geklärt werden. Da in den katalytischen Versuchen jedoch keine signifikante Desaktivierung des Au-Co/Ts-1-Katalysators beobachtet wurde, kann man daraus folgern, dass die zweizählige Propoxyspezies (Abbildung 61, links) entweder ein Reaktionsintermediat ist oder dass sie sich nur an Aktivzentren bildet, die für die Propenepoxidierung irrelevant sind.



**Abbildung 61:** links) auf dem Träger adsorbierte zweizählige Propoxyspezies, rechts) Schematische Darstellung isolierter und agglomerierter  $\text{TiO}_x$ -Zentren des  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -Trägers, grafisch überarbeitet aus [25].

Laut Mul et al.<sup>[25]</sup> sind normalerweise zwei Arten von Ti-Spezies in geträgerten  $\text{TiO}_2$ -Systemen vorhanden (Abbildung 61, rechts). Demnach findet die Epoxidierung von Olefinen durch Peroxide an isolierten, tetraedrischen Aktivzentren ( $\text{TiO}_4$ ) statt.  $\text{TiO}_x$ -Agglomerate in Au/ $\text{TiO}_2$ / $\text{SiO}_2$ -Katalysatoren, sind dagegen laut Autoren für die Propoxybildung verantwortlich. In letzteren liegen Ti-O-Si-Brücken vor, in denen die Titanatome der  $\text{TiO}_x$ -Agglomerate penta- oder oktaedrisch koordiniert vorliegen und die mit Brønstedacidität in Verbindung gebracht werden.

Ansteigende Ionenströme für  $m/z=58$  im Massenspektrum in Verbindung mit den Ergebnissen aus dem katalytischen Experiment bestätigten für beide Katalysatoren die Bildung von PO in den entsprechenden Temperaturbereichen. Gleichzeitig deutete eine ansteigende breite Bande im IR-Spektrum bei  $3400\text{ cm}^{-1}$  auf die Bildung von Wasser auf der Katalysatoroberfläche hin. Für den bimetallic Katalysator wurde ausserdem bei Temperaturen oberhalb  $150\text{ °C}$   $\text{CO}_2$ -Bildung mit Hilfe des MS detektiert.

Es stellt sich die Frage, warum für Au-Katalysatoren, die Cobalt enthalten, eine höhere PO-Aktivität bei tieferen Temperaturen detektiert wird. Eine Untersuchung eines monometallischen 0,4Co/TS-1-Katalysators zeigte, dass Cobalt an sich keinerlei Aktivität in der Oxidation von Propen besitzt. In der Literatur existieren einige Hinweise auf synergistische Effekte von Cobalt in Kombination mit Gold in anderen Reaktionen. Die Gründe hierfür können bislang jedoch nur vermutet werden. Xu et al.<sup>[149]</sup> vermuteten beispielsweise, dass ein SMSI-Effekt für den vollständigen Umsatz in der CO-Oxidation bei  $273\text{ K}$  an ihrem 2Au40Co/SBA-15-Katalysator verantwortlich sein könnte. In der Wasserstoffsynthese durch Partialoxidation von Methanol an Au/TiO<sub>2</sub> wurde ein Sintern der Au-Partikel durch Zugabe von MO<sub>x</sub> (M=Fe, Co, Zn) verhindert. Laut Chang et al. könnte der positive Einfluss aus einer höheren Sauerstoffbeweglichkeit im Gitter, einer Stabilisierung des erforderlichen Oxidationszustands sowie einer Kontrolle des Sinterns resultieren.<sup>[150]</sup> Für die CO-Oxidation schlugen Schubert et al.<sup>[151]</sup> vor, dass reduzierbare Übergangsmetalloxidträger Sauerstoff aktivieren und zur Verfügung stellen können, während Quian et al. vorschlugen, dass der synergistische Effekt auf einer Absenkung der Aktivierungsenergie für die Sauerstoffdissoziation an der Au-CoO-Grenzfläche beruht.<sup>[152]</sup>

In einem mikrokalorimetrischen Versuch wurden die Gesamtwärme flüsse des TS-1-Trägers und des monometallischen Au-Katalysators bei  $200\text{ °C}$  sowie die des bimetallic Au-Co- und des monometallischen Au-Katalysators bei  $125\text{ °C}$  bei Gasflüssen verschiedener Zusammensetzung verglichen (Tabelle 23). Für den reinen TS-1-Träger konnte bei  $200\text{ °C}$  im Eduktgasgemischstrom aus Ar, Propen, H<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> kaum eine Wärmeentwicklung detektiert werden. Dies korreliert mit seiner Inaktivität im katalytischen Experiment. Für den monometallischen Goldkatalysator wurde dagegen bei  $200\text{ °C}$  unter Eduktgasgemisch ein Gesamtwärme fluss von  $43\text{ mW}$  detektiert. Bei Verringerung der Temperatur auf  $125\text{ °C}$  nahm dieser Wärme fluss jedoch bis auf  $\sim 4,2\text{ mW}$  stark ab.

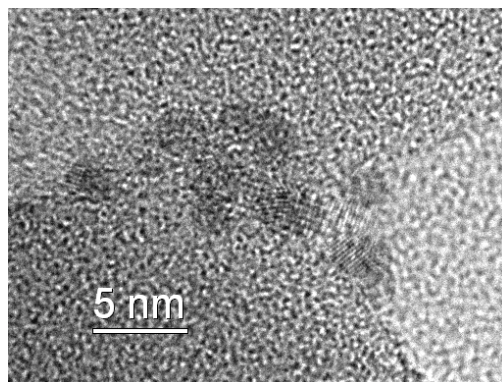
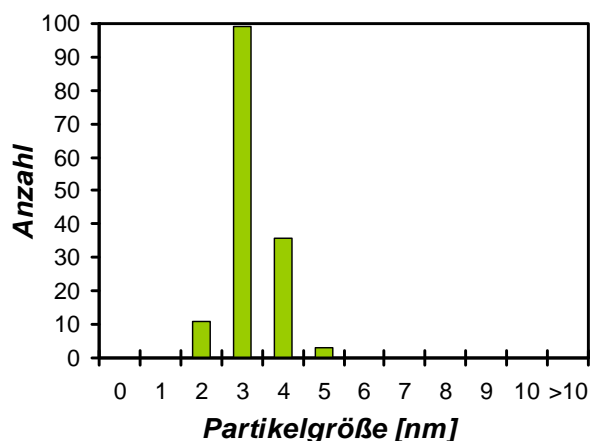
**Tabelle 23:** Gesamtwärmefluss im mikrokolorimetrischen Experiment für den bimetallicen Au-Co/TS-1- und den monometallicen Au/TS-1-Katalysator sowie den TS-1-Träger in Abhängigkeit von Temperatur und Gaszusammensetzung.

Gaszusammensetzung	Gesamtwärmefluss [mW]			
	0Au/TS-1 200 °C	10Au/TS-1 200°C	10Au/TS-1 125°C	0,5Co10Au/TS-1 125°C
Ar, Propen, H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> = 7/1/1/1	1,2	42,5	4,2	54,6
Ar, Propen, H <sub>2</sub> = 8/1/1	1,0	3,1	1,2	1,3
Ar, Propen, O <sub>2</sub> = 8/1/1	0,1	0,8	0,3	0,5
Ar, H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> = 8/1/1	5,5	96,0	4,1	80,5

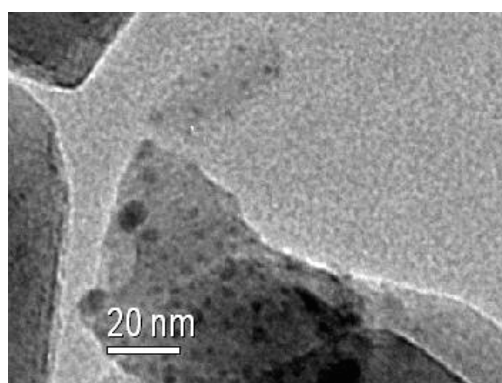
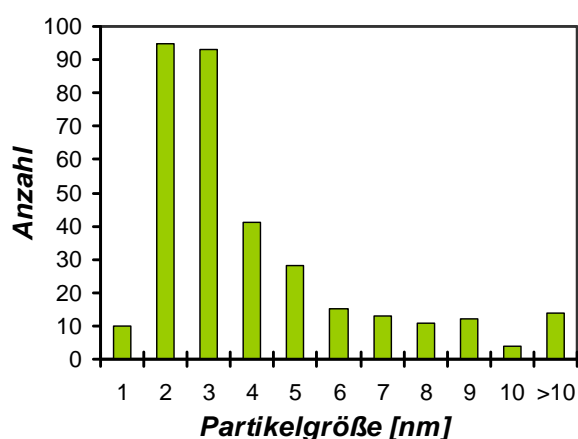
Es ist auffällig, dass bei Abwesenheit von H<sub>2</sub> oder O<sub>2</sub> nur sehr kleine Wärme Flüsse detektiert werden, während die maximale Wärme unter Ar/H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> frei wird. Dies deutet darauf hin, dass Aktivzentren, die die H<sub>2</sub>-Oxidation katalysieren, im katalytischen Experiment durch Propen besetzt werden. Dieses Ergebnis stimmt mit einer Studie von Nijhuis et al.<sup>[88]</sup> überein, die zeigt, dass die gleichzeitige Dosierung von Propen die Wasserstoffoxitationsgeschwindigkeit stark senkt. Die Autoren schlossen daraus, dass die Inhibierung durch Propen auf die Propenadsorption an den Goldnanopartikeln zurückgeführt werden kann. Durch Vergleich der Gesamtwärmeströme des monometallicen Goldkatalysators und des bimetallicen Au-Co-Katalysators bei 125 °C (Tabelle 23) kann geschlossen werden, dass ohne Cobalt beträchtlich weniger Aktivzentren für die Aktivierung von Sauerstoff und/oder Wasserstoff zur Verfügung stehen.

Die Aktivität von Goldkatalysatoren hängt stark von der Goldpartikelgröße ab. Wie bereits erwähnt stellten beispielsweise Haruta et al.<sup>[8]</sup> bei Au/TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren fest, dass lediglich Partikel im Größenbereich von 2-5 nm in der Propenepoxidierung aktiv sind, während kleinere Partikel die Propenhydrierung zu Propan katalysieren. Im Gegensatz dazu vermuteten Delgass et al. im Falle von Au/TS-1-Katalysatoren, dass sehr kleine Partikel, die im TEM nicht detektierbar sind, verantwortlich für die Aktivität sein könnten.<sup>[38]</sup>

Eine Analyse mittels TEM zeigte für den 10Au<sub>0,4</sub>Co/TS-1-Katalysator eine schmale Partikelgrößenverteilung mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von (2,7 ± 0,6) nm. Dagegen zeigte der monometalliche 10Au/TS-1-Katalysator eine breitere Partikelgrößenverteilung mit einem größerem Anteil an kleinen Partikeln und einer mittleren Partikelgröße von (3,7 ± 2,9) nm (Abbildung 62). Dabei kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass auch noch kleinere Partikel unterhalb von 1-2 nm, die nicht über TEM detektiert werden können, in die Reaktion involviert waren.



A)



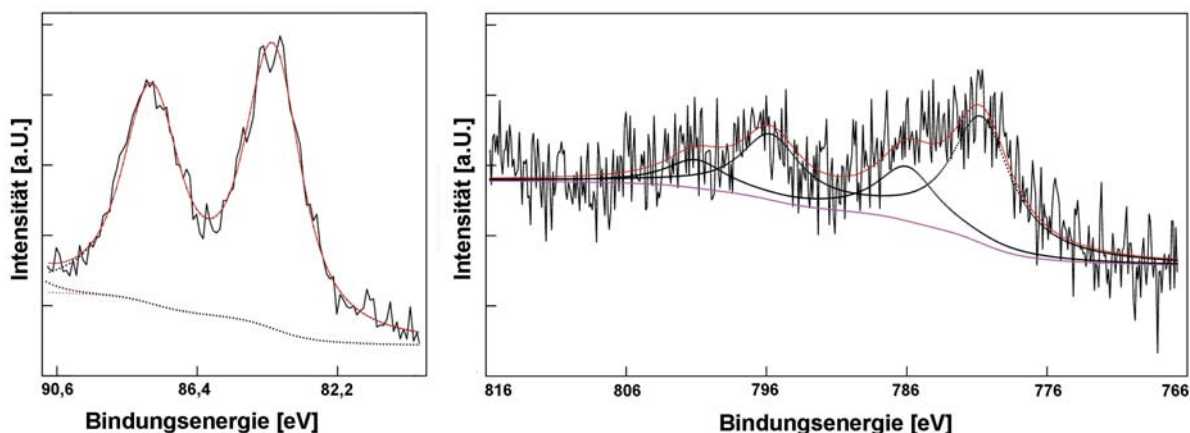
B)

**Abbildung 62:** Partikelgrößenverteilung und TEM-Aufnahmen von A) 10Au<sub>0,4</sub>Co/TS-1 und B) 10Au/TS-1 im Anschluss an die Reaktion.

Seit vorgeschlagen wurde, dass speziell oxidiertes Gold sehr aktiv in der Aktivierung von Sauerstoff ist,<sup>[153]</sup> fand der Oxidationszustand von Gold sehr viel Aufmerksamkeit. So deuteten kürzlich in-situ XANES Experimente auf die Anwesenheit von einigen oxidierten Au-Komponenten unter Reaktionsbedingungen für einen Au-Ba/Ti-TUD-Katalysator hin.<sup>[140]</sup> Versuche, den Oxidationszustand von Gold in dem monometallischen 10Au/TS-1-Katalysator über XPS zu bestimmen, schlugen fehl, da der Goldgehalt mit 0,05 Ma.% zu klein war. Für den TS-1-Träger konnte jedoch über die Bindungsenergie  $\text{Ti } 2p_{3/2} = 459 \text{ eV}$ <sup>[91]</sup> die Anwesenheit isolierter Ti-Zentren in tetraedrischer Koordination belegt werden.

Im bimetalischen Au-Co-Katalysator lag im Anschluss an die Präparation 73 % des Goldes metallisch vor, während der Rest noch oxidisch war. Wie anhand der Analyse der Ausbauprobe nachgewiesen werden konnte, wurde dieser oxidische Rest während der Reaktion ebenfalls zu  $\text{Au}^0$  (Bindungsenergie  $\text{BE}_{\text{exp}}$ ,  $\text{Au}4f_{7/2} = 84,14 \text{ eV}$ , Abbildung 63, links) reduziert. Sowohl vor als auch im Anschluss an die Reaktion lag Cobalt als  $\text{CoO}_x$  vor ( $\text{BE}_{\text{exp}}$ :

Co2p<sub>3/2</sub>=780,38 eV, Co2p<sub>1/2</sub>=795,43 eV, Abbildung 63, rechts). Dabei war die Unterscheidung der Oxidationsstufen +2 und +3 jedoch nicht möglich.<sup>[154]</sup>



**Abbildung 63:** XPS-Spektren von 10Au0,4Co/TS-1 im Anschluss an die Propenepoxidierung, links) Au 4f, rechts) Co 2p.

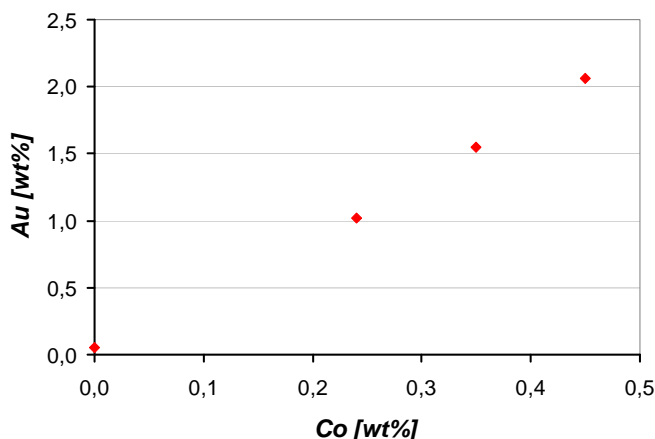
Die Analyse der Metallgehalte über ICP-OES zeigte, dass der monometallische Au-Katalysator den höchsten Anteil an Natrium aufwies (Tabelle 24). Sieht man vom Katalysator 10Au0,3Co/TS-1 ab, führte ein steigender Co-Anteil zu einem sinkendem Anteil an Natrium, was darauf hindeutet, dass wahrscheinlich Co<sup>2+</sup> statt Na<sup>+</sup> einen Teil der negativen Ladung des Trägers ausgleicht. Das Hauptergebnis der ICP-OES-Analyse ist, dass Cofällung mit Cobalt zu einem starken Anstieg der Au-Beladung im Vergleich zum monometallischen Au-Katalysator führt (Abbildung 64).

**Tabelle 24:** Abhängigkeit der Goldbeladung vom Cobaltgehalt in Au-Co/TS-1-Katalysatoren.

Katalysator	Co [Ma%]/[at%] <sup>a</sup>	Au [Ma. %]/[at%] <sup>a</sup>	Na [Ma%]/[at%] <sup>a</sup>	Ti [Ma. %]/[at%] <sup>a</sup>	n <sub>Au</sub> /n <sub>Co</sub>	Na [at%] + Co [at%]
10Au/TS-1	0,00 / 0,00	0,05 / 0,01	0,55 / 0,48	1,67 / 0,70	-	0,48
0,3Co10Au/TS-1	0,24 / 0,08	1,02 / 0,11	0,36 / 0,32	1,65 / 0,70	1,27	0,40
0,4Co10Au/TS-1	0,35 / 0,12	1,55 / 0,16	0,43 / 0,38	1,64 / 0,70	1,33	0,51
0,5Co10Au/TS-1	0,45 / 0,16	2,06 / 0,22	0,38 / 0,34	1,63 / 0,70	1,37	0,50

<sup>a</sup> ICP-Ergebnisse basierend auf dem TiO<sub>2</sub>- und SiO<sub>2</sub>-Gehalt





**Abbildung 64:** Goldbeladung bestimmt mittels ICP-OES in Abhängigkeit des Cobaltgehaltes in Au-Co/TS-1-Katalysatoren.

So konnte durch die Zugabe von 0,5 Ma.% Co eine Steigerung der Goldaufnahmefähigkeit von  $\approx 0,5$  % auf 20 % des in Lösung vorhandenen Goldes erzielt werden. Dieser Wert könnte vermutlich durch Absenken des Gold-Soll-Gehaltes zusätzlich erhöht werden. Dies ist insofern bedeutend, als die DP-Methode zwar sehr effektiv ist, um hoch aktive Au/TS-1-Katalysatoren für die Propenepoxidierung mit einer Mischung aus  $H_2$  und  $O_2$  zu präparieren, aber die Goldaufnahmefähigkeit wegen der hydrophoben Natur von TS-1 generell gering ist.<sup>[7]</sup>

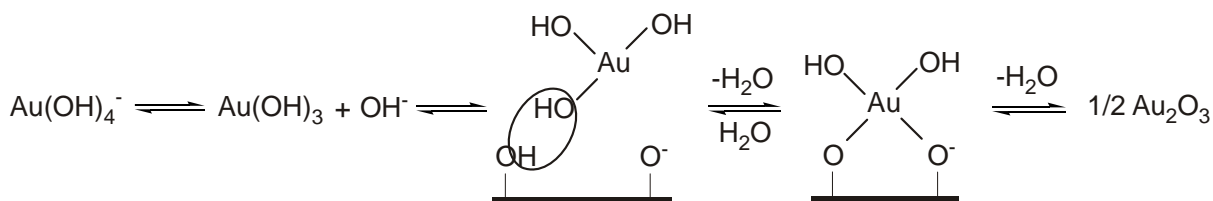
Ein Anstieg des Goldgehalts konnten Lu et al. auch im Falle der Zugabe von Erdalkalimetallen beobachten.<sup>[92]</sup> Die negative Ladung der TS-1-Oberfläche unter Fällungsbedingungen bei einem pH-Wert zwischen 7 und 9 führt dabei laut Autoren zu einer elektrostatischen Abstoßung der Goldanionen in Lösung. Erdalkalimetallionen  $M^{2+}$  erfahren dagegen eine elektrostatische Anziehungskraft, führen zu einer Umladung der Trägeroberfläche und ermöglichen somit die Abscheidung der in Abhängigkeit des pH-Wertes in Lösung vorhandenen Goldanionen (vgl. Abbildung 36). Im Falle von  $Co^{2+}$  kann dieser Mechanismus jedoch vernachlässigt werden, da das Löslichkeitsprodukt von  $Co(OH)_2$  viel niedriger ist als die Löslichkeitsprodukte der verwendeten Erdalkalimetalle.<sup>[155]</sup>

Quian et al. berichteten von aktiven  $Au/CoO_x/SiO_2$ -Katalysatoren für die CO-Oxidation.<sup>[156]</sup> Durch die Modifikation des inerten  $SiO_2$ -Trägers mit einem kleinen Anteil (6 Ma.%) von stark dispergiertem  $CoO_x$  war es möglich, sehr fein verteilte Goldnanopartikel über DP auf den Träger aufzubringen. Aufgrund des höheren PZC von  $CoO_x$  ( $PZC(Co_3O_4) = 7,2^{[157]}$ )<sup>11</sup> im

<sup>11</sup> bestimmt über Messung des Common intersection point (CIP), des "gemeinsamen Schnittpunktes" von potentiometrischen Titrationskurven des Trägers, die bei verschiedenen Ionenstärken aufgenommen wurden.

Vergleich zum PZC von  $\text{SiO}_2$  ( $\text{PZC}(\text{SiO}_2)=3,4^{[157]}$ )<sup>12</sup> erzielte der modifizierte Katalysator eine höhere Goldbeladung als erwartet. Im Falle der Cofällung in einer Lösung aus  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{HAuCl}_4$  liegt zwar kein  $\text{CoO}_x$  vor, aber  $\text{Co}(\text{OH})_2$  fällt mit steigendem pH-Wert aus. In einer Lösung, die lediglich  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  enthielt, konnte eine Fällung ab einem pH-Wert  $\geq 6,7$  experimentell durch Trübung beobachtet werden, während bei Anwesenheit von  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{HAuCl}_4$  und Konzentrationen, die mit dem katalytischen Versuch vergleichbar sind, eine Fällung erst ab pH=8,4 stattfand. Bei Anwesenheit von TS-1 als Keimbildner sollte der pH-Wert der Fällung jedoch niedriger liegen, und eine Fällung von  $\text{Co}(\text{OH})_2$  demnach schon bei dem angewendeten pH-Wert von 8 stattfinden. Da  $\text{Co}(\text{OH})_2$  bei einem pH-Wert der Fällung von 8 basisch reagiert und nicht dazu tendiert, Protonen abzugeben, ist es im Vergleich zur negativ geladenen TS-1-Oberfläche der bevorzugte Ort zur Abscheidung des  $\text{Au}(\text{OH})_3$ .

Im Falle der Abscheidung des Au-Präkursors auf  $\text{TiO}_2$  in einer wässrigen Lösung von  $\text{HAuCl}_4$  mit einem pH-Wert größer als der IEP ( $\text{TiO}_2$ ) haben Moreau et al. die Dissoziation des anionischen  $\text{Au}(\text{OH})_4^-$ -Komplexes in  $\text{Au}(\text{OH})_3$  und  $\text{OH}^-$  in einem vorgelagertem Gleichgewicht vorgeschlagen, um die Abscheidung der Goldspezies auf dem negativ geladenen Träger zu erleichtern.<sup>[105]</sup> Somit wird die Reaktion von  $\text{Au}(\text{OH})_3$  mit einer Hydroxylgruppe des Trägers ermöglicht. In diesem Fall nimmt die Menge an auf dem Träger aufgefällten Gold mit steigendem pH-Wert ab, weil sich das Gleichgewicht zunehmend auf die linke Seite verschiebt, während die negative Ladung des Trägers zur gleichen Zeit ansteigt (Abbildung 18).



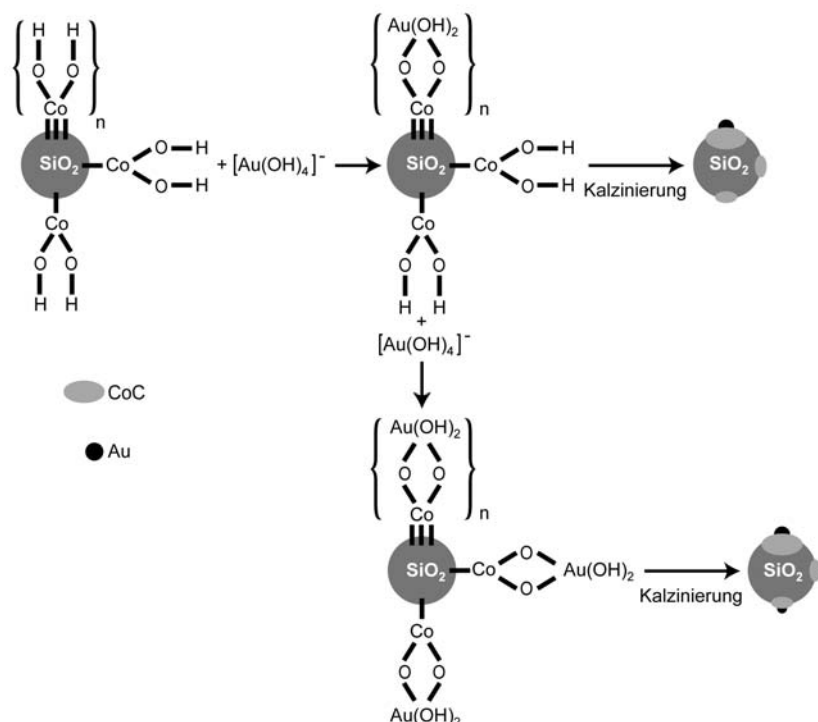
**Abbildung 65:** Adsorption von  $\text{Au}(\text{OH})_3$  auf einer negativ geladenen  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche und die mögliche nachfolgende Reaktion.<sup>[105]</sup>

Im Falle der Abscheidung von  $\text{Co}(\text{OH})_2$  ist dagegen kein solches vorgelagertes Gleichgewicht notwendig, und  $\text{Co}(\text{OH})_2$  kann direkt mit den Hydroxylgruppen des Trägers reagieren. Daraus kann man schließen, dass es als eine Art Bindeglied zwischen der Trägeroberfläche und dem anionischem Au-Komplex agiert.

<sup>12</sup> bestimmt über Messung des IEP (Isoelectric Point)

Zu dem gleichen Schluss kamen Qian et al. in ihrer 2010 veröffentlichten Untersuchung<sup>[152]</sup> zum Mechanismus der Auffällung von Gold auf CoO/SiO<sub>2</sub>-Träger, die über Imprägnierung des SiO<sub>2</sub>-Trägers mit Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lösung und anschließende Trocknung bei 60 °C präpariert worden waren.

Im Unterschied zu den hier vorgestellten Ergebnissen wiesen die präparierten Katalysatoren von Qian et al. allerdings viel kleinere molare Au/Co-Verhältnisse von 0,03-0,37 bei Goldgehalten zwischen 0,6 Ma.% und 7,5 Ma.% auf. In diesem Au/Co-Verhältnissbereich fanden die Autoren über TEM große Goldagglomerate mit  $d_{\text{TEM}} \geq 15$  nm für kleine Au/CoO-Verhältnisse, während für große Au/CoO-Verhältnisse Katalysatoren mit einer bimodalen Verteilung mit großen ( $\geq 15$  nm) und kleinen ( $\sim 6,5$  nm) Goldpartikeln resultierten, die in der CO-Oxidation eine höhere Aktivität zeigten. Sie schlossen aus diesen Ergebnissen, dass zwei verschiedene Arten von Keimbildungszentren vorliegen müssten. Über in-situ-IR-Untersuchungen konnten Qian et al. mit zunehmenden Cobaltgehalt des Katalysators abnehmende Si-O-Streckschwingungsbanden von SiOH-Gruppen ( $\sim 960$  cm<sup>-1</sup>) detektieren. Bei der Auffällung von Gold auf Co(OH)<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>-Träger wurde für ein kleines molares Au/Co-Verhältnis von 0,03 nur eine geringe Abnahme der isolierten OH-Gruppen in Co(OH)<sub>2</sub> ( $3638$  cm<sup>-1</sup>) von 4,21 % auf 3,55 % festgestellt, während für ein größeres molares Au/Co-Verhältnis von 0,37 eine stärkere Abnahme auf 1,06 % festgestellt wurde. Aus diesen Ergebnissen schlossen sie, dass wasserstoffgebundene Hydroxylgruppen in Co(OH)<sub>2</sub> die bevorzugten und daher zuerst zu besetzenden Keimbildungszentren für Gold darstellen, die allerdings gleichzeitig die Bildung von großen Goldpartikeln begünstigen. Zusätzlich zu diesen Zentren werden laut Autoren bei großen Au/Co-Verhältnissen die isolierten Hydroxylgruppen des adsorbierten Co(OH)<sub>2</sub> besetzt, die zu einer Bildung von kleinen Goldpartikeln mit Partikeldurchmessern kleiner 5 nm führen. (Abbildung 66).



**Abbildung 66:** Schematische Darstellung der Abscheidung der Goldvorläuferverbindung auf  $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{SiO}_2$  und ihr Einfluss auf die Struktur der geträgerten Goldnanopartikel in  $\text{Au}/\text{CoO}/\text{SiO}_2$ -Katalysatoren. Graphisch überarbeitet aus <sup>[152]</sup>.

In der vorliegenden Dissertationsarbeit wurden  $\text{AuCo}/\text{TS-1}$ -Katalysatoren mit einem mittleren Goldpartikeldurchmesser von  $(2,7 \pm 0,6)$  nm bei einer sehr engen Partikelgrößenverteilung präpariert. Dies könnte einerseits auf den im Vergleich geringeren Cobaltgehalt von 0,3-0,5 % und die daraus resultierenden viel größeren  $\text{Au}/\text{Co}$ -Verhältnisse der Katalysatoren von 1,27-1,37 zurückgeführt werden. Andererseits könnte auch die Methode der Cofällung von Gold und Cobalt zu einer größeren Verteilung des Cobalts auf der Trägeroberfläche führen, als dies bei Abscheidung über Incipient Wetness der Fall ist.

Um den Einfluss des gestiegenen  $\text{Au}$ -Gehalts auf die höhere Aktivität bei  $125^\circ\text{C}$  abzuschätzen, wurde eine effektive TOF, die auf dem Gesamtgoldgehalt basiert und nicht über die Dispersität korrigiert wurde, für den bimetallischen wie für den monometallischen Katalysator berechnet. Tabelle 25 zeigt eindeutig, dass die effektive TOF, die auf dem Goldgehalt basiert, für den monometallischen wie für den bimetallischen Katalysator bei  $125^\circ\text{C}$  in einem ähnlichen Größenbereich liegt. Dies deutet darauf hin, dass im Falle des  $10\text{Au}_{0,4}\text{Co}/\text{TS-1}$ -Katalysators hauptsächlich der höhere Goldgehalt für den Anstieg an Aktivität verantwortlich ist. Dabei kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass elektronische Effekte des Cobaltoxid eine Rolle spielen oder aus der Synthese

übriggebliebenes Chlor, das über XPS detektiert werden konnte ( $\text{Cl}^-$ -Gehalt der Ausbauprobe  $10\text{Au}0,5\text{Co}/\text{TS}-1 = 0,12 \text{ at.}\%$ ), einen Einfluss auf die katalytische Aktivität ausübt.

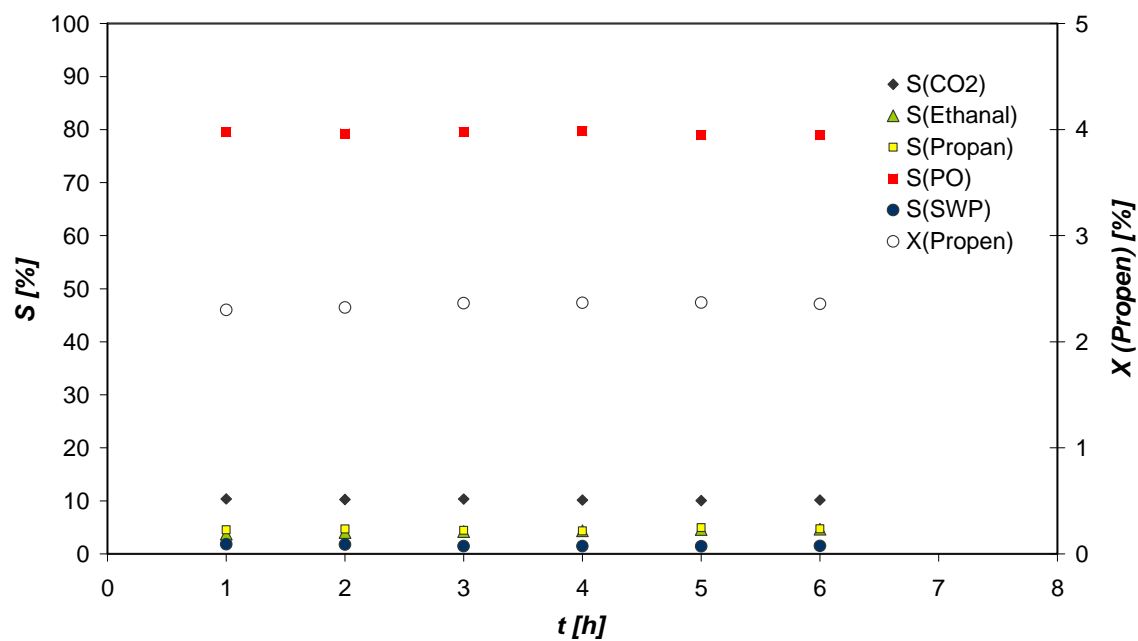
**Tabelle 25:** PO-Bildungsraten über einem monometallischen Au/TS-1- und einem bimetallicen Au-Co/TS-1-Katalysator.

Katalysator	Goldgehalt [Ma.%]	PO-Bildungsrate	
		$r_{\text{PO}}$ [ $\text{g}_{\text{PO}}/(\text{h} \cdot \text{kg}_{\text{Kat.}})$ ]	TOF [ $\text{mol}_{\text{PO}}/(\text{mol}_{\text{Au}} \cdot \text{s})$ ]
10Au/TS-1 (200°C)	0,05	70	$1,4 \cdot 10^{-1}$
10Au/TS-1 (125°C)	0,05	1,1	$2,2 \cdot 10^{-3}$
0,4Co10Au/TS-1 (125°C)	1,55	46	$2,8 \cdot 10^{-3}$

Aufgrund des höheren PZC von  $\text{TiO}_2(\text{P25})$  ( $\text{PZC}=6,2^{[158]}$ ) werden im Vergleich zu TS-1 ( $\text{PZC} \sim 2-3,^{[142]}$ )<sup>13</sup> bei einer Auffällung von Gold aus der Lösung generell höhere Au-Beladungen erzielt. Diese Katalysatoren zeigen ebenfalls eine höhere Aktivität bei niedrigeren Temperaturen. So berichtet beispielsweise Haruta von einer PO-Selektivität von 99 % bei 1,1 % Umsatz bei 323 K für einen Au/ $\text{TiO}_2$ -Katalysator bei einer Goldbeladung von 0,98 Ma.%.<sup>[8]</sup> Der Hauptnachteil dieser Katalysatoren ist ihre schnelle Desaktivierung innerhalb der ersten 30 Minuten der Reaktion.

Bemerkenswerterweise zeigte der 10Au0,4Co/TS-1-Katalysator der vorliegenden Studie trotz der niedrigeren Reaktionstemperatur keine signifikante Desaktivierung während einer Reaktionsdauer von 6 h bei 125 °C (Abbildung 67). Auch nach Aufheizen im Eduktgasgemisch auf 200 °C und wiederholtem Erreichen von 125 °C erreichte der Katalysator wieder seine ursprüngliche Performance. Die Desaktivierung von Au/ $\text{TiO}_2$ -Katalysatoren wird häufig über die saure Ringöffnungsreaktion von PO durch benachbarte saure Ti-Aktivzentren erklärt.<sup>[25]</sup> Im Falle von 10Au0,4Co/TS-1-Katalysatoren führt das Fehlen dieser Brønstedtzentren zu einer gesteigerten Katalysatorlebensdauer und die höhere Aktivität dieser Katalysatoren wird durch die Anwesenheit von Co während der Präparation und die daraus folgende höhere Au-Beladung des Katalysators erreicht.

<sup>13</sup> jeweils über den IEP bestimmt.



**Abbildung 67:** Selektivitäten und Umsatz in der PO-Synthese bei 125 °C für einen 10Au0,4Co/TS-1-Katalysator als Funktion der Katalysatorlaufzeit. S(SAP)-Summe der Selektivitäten von Acrolein, Propanal, Aceton, 1- und 2-Propanol.

## 6 Zusammenfassung

Die direkte Epoxidierung von Propen in der Gasphase zählt nach wie vor zu einer der Traumreaktionen der Technischen Chemie. Da die Verwendung von Sauerstoff als Oxidationsmittel jedoch bisher nur zu geringen PO-Selektivitäten führte,<sup>[36]</sup> hat die Entdeckung, dass Au/TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren die Epoxidierung von Propen mit Hilfe eines H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>-Gemisches hochselektiv katalysieren,<sup>[8]</sup> ein großes Forschungsinteresse geweckt. Einer industriellen Umsetzung standen bisher jedoch geringe Propenumsätze, Katalysatorlaufzeiten und Wasserstoffeffektivitäten entgegen. Eine weitere Herausforderung liegt in der Präparation der geträgerten Goldkatalysatoren, da ihre Reproduzierbarkeit schon unter Laborbedingungen zu wünschen übrig lässt.<sup>[104]</sup> Die große Anzahl unterschiedlicher Synthesevorschriften und widersprüchliche Ergebnisse zum Einfluss einzelner Präparationsparameter in der Literatur sorgen dabei für Verwirrung.

Neben der Verwendung von TS-1 als Trägermaterial, bei dessen Einsatz eine Verbesserung der Katalysatorlaufzeit festgestellt wurde,<sup>[38]</sup> ist die Promotion mit Zweitmetallen eine Möglichkeit, die elektronischen und strukturellen Eigenschaften der Katalysatoren zu modifizieren und die katalytische Reaktion im gewünschten Sinne zu beeinflussen.

Das Augenmerk in der vorliegenden Dissertationsarbeit zur Epoxidierung von Propen an Au/TS-1-Träger-Katalysatoren mit Hilfe eines H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>-Gemisches wurde daher auf folgende Schwerpunkte gelegt:

1. Untersuchung des Einflusses einzelner Präparationsparameter mit dem Ziel der reproduzierbaren Synthese von Au/TS-1-Katalysatoren sowie eines tiefergehenden Verständnisses für die Präparationszusammenhänge.
2. Untersuchung des Einflusses von Zweitmetallen und ihr Einsatz als Promotoren.
3. Untersuchung der Art des Promotoreinflusses von Cobalt.

Im Rahmen der Dissertation wurde dazu eine Testapparatur aufgebaut, mit der einerseits die Trennung und Quantifizierung von Propen, Propan und der entstehenden Oxygenate als auch die Quantifizierung von H<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> auch bei geringen Propenumsätzen von  $\approx 0,5$ -1 % gewährleistet wurde.

Die Synthese der Au/TS-1-Katalysatoren erfolgte über Auffällung. Ausgehend von einem feststehenden Set an Präparationsparametern wurde jeweils einzeln die Konzentration der Goldvorläuferverbindung, der pH-Wert der Fällung, die Vorgehensweise beim Waschen, die Fällungstemperatur und die Katalysatorvorbehandlung variiert. Es wurde ein TS-1-Träger mit einem  $\text{TiO}_2$ -Gehalt von 2,45 Ma.% und einer BET-Oberfläche von  $483 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  eingesetzt.

Für die präparierten Au/TS-1-Katalysatoren wurden generell geringe Goldbeladungen von 0,3-0,8 % des in Lösung vorhandenen Goldes erzielt. Dies konnte über den niedrigen PZC des TS-1-Trägermaterials erklärt werden. Innerhalb eines Konzentrationsbereichs der Goldvorläuferverbindung von 5,65-22,5 mmol/L während der Präparation wurde eine lineare Abhängigkeit der resultierenden Goldbeladung des Katalysators von der Konzentration gefunden. Dementsprechend konnte gezeigt werden, dass mit Verwendung gleicher Konzentration der Goldvorläuferverbindung von 11,28 mmol/L eine Verringerung des Verhältnisses von Volumen der Vorläuferverbindung zur Trägermasse von 75 ml/g auf 25 ml/g keine Aktivitätseinbuße einhergeht. Dieses Ergebnis ist bedeutsam, da es folglich möglich ist, durch Verringerung dieses Verhältnisses einen Teil der teuren Goldvorläuferverbindung einzusparen.

Bei der Variation des pH-Wertes der Fällung von 7-9 wurden für den verwendeten TS-1-Träger bei einem pH-Wert von 8 die besten katalytischen Ergebnisse erzielt. Bei einem Umsatz von 4,5 % und einer PO-Selektivität von 85 % erzielte dieser Katalysator eine PO-Bildungsrate von  $60 \text{ g}_{\text{PO}}/(\text{h} \cdot \text{kg}_{\text{Kat.}})$  bei einer  $\text{H}_2$ -Effektivität von 21 %. Im Vergleich mit Literaturergebnissen wies dieser Katalysator mit einer Turnover-Frequency (TOF) von  $0,116 \text{ s}^{-1}$  eine aussergewöhnlich hohe Aktivität pro Goldaktivzentrum auf. Der optimale pH-Wert der Fällung von 8 liegt zwischen den von Uphade et al.<sup>[113]</sup> mit pH=7 und Yap et al.<sup>[110]</sup> mit pH=9 publizierten optimalen pH-Werten. Im Unterschied zu Yap et al. wurde mit steigendem pH-Wert eine abnehmende resultierende Goldbeladung gefunden. Dies konnte über die mit zunehmender Differenz zwischen dem PZC und dem pH-Wert der Fällung steigende negative Ladung der TS-1-Oberfläche erklärt werden, die zu einer zunehmenden elektrostatischen Abstossung zwischen den Anionen der Goldvorläuferverbindung und der Trägeroberfläche während der Auffällung führt.

Sorgfältiges Waschen mit einem Gesamtwaschvolumen von 110 ml  $\text{H}_2\text{O}/\text{g}_{\text{Kat}}$  bei insgesamt 3 Waschdurchgängen statt mit 50 ml  $\text{H}_2\text{O}/\text{g}_{\text{Kat}}$  bei einem Waschdurchgang führte zu einer starken Aktivitätsabnahme. ICP-OES-Analysen der Katalysatoren konnten zeigen, dass dabei mit 14 % nur ein geringer Anteil der Aktivkomponente Gold ausgewaschen wurde und auch der Anteil an Natrium in beiden Katalysatoren vergleichbar war. Über TEM-Aufnahmen



konnte nachgewiesen werden, dass sich in dem dreimal gewaschenen Katalysator große Partikel mit Durchmessern von über 20 nm gebildet hatten, die in dem einmal gewaschenen Katalysator nicht zu finden waren. Der Hauptgrund für die Aktivitätsabnahme ist daher folglich in der Bildung von großen Partikeln zu sehen und nicht, wie von Sinha et al.<sup>[52]</sup> vermutet, in einem Auswaschen der Aktivkomponente durch die geringe Wechselwirkung zwischen dem TS-1-Trägermaterial und den Goldnanopartikeln. Dieses Partikelwachstum wird vermutlich durch den verlängerten Kontakt mit Luft und Feuchtigkeit initiiert, da es auch für Katalysatoren gefunden wurde, die nicht sofort vollständig im Vakuum getrocknet wurden.

Einen Einfluss auf die Goldpartikelgröße hatten weiterhin die Fällungstemperatur und die Katalysatorvorbehandlung. So wurde bei Erhöhung der Fällungstemperatur von Raumtemperatur auf 80 °C ein Anstieg der mittleren Partikelgröße von  $(2,9 \pm 1,3)$  nm auf  $(6,2 \pm 5,9)$  nm gefunden, während gleichzeitig die effektive TOF von  $0,137 \text{ s}^{-1}$  auf  $0,006 \text{ s}^{-1}$  sank.

Die Variation der Gaszusammensetzung während der Vorbehandlung konnte zeigen, dass eine Vorbehandlung unter Wasserstoff zu einer Aktivierung führte, während unter Sauerstoff eine Desaktivierung stattfand. Aktivierung unter  $\text{N}_2/\text{H}_2/\text{O}_2$  führte zu einer Desaktivierung, die auf einen Anstieg der Partikelgröße durch Wasserbildung zurückgeführt wurde. Diese Desaktivierung trat nicht ein, sobald das vollständige Eduktgasgemisch inklusive Propen dosiert wurde. Daraus wurde geschlossen, dass Propen die  $\text{H}_2\text{O}$ -Bildung inhibiert. Dies konnte zusätzlich über mikrokalorimetrische Messungen bestätigt werden, bei der die in-situ-Propenepoxidierung mit einer  $\text{H}_2\text{-O}_2$ -Mischung an Goldkatalysatoren untersucht wurde. Die gewonnenen Daten zeigten eindeutig, dass bei Zuschalten des Eduktgases Propen in den  $\text{N}_2/\text{H}_2/\text{O}_2$ -Gasstrom die Wasserstoffoxidation über Goldkatalysatoren stark sinkt. Dies deckt sich mit erst kürzlich publizierten Literaturergebnissen.<sup>[88]</sup> Da die  $\text{H}_2$ -Oxidation laut Literatur ausschließlich an den Goldnanopartikeln stattfindet, folgt daraus, dass Propen nicht nur wie häufig beschrieben am Trägermaterial sondern auch an den Goldnanopartikeln selbst adsorbiert.

Über mikrokalorimetrische Pulsversuche und DRIFT-Spektroskopie konnte die Reversibilität der Propenadsorption nachgewiesen werden. Ausserdem konnte an Au/TS-1-Katalysatoren bei reiner Propenadsorption im Unterschied zu Ergebnissen von Nijhuis et al. an Au/ $\text{TiO}_2$ -Katalysatoren keine Propoxybildung über DRIFTS nachgewiesen werden. Dies könnte mit der unterschiedlichen Reduzierbarkeit der Trägermaterialien zusammenhängen.

Zusammenfassend kann man zur Präparation festhalten, dass der resultierende Goldgehalt der Au/TS-1-Katalysatoren im Wesentlichen von dem PZC des Trägermaterials, der Goldkonzentration und dem pH-Wert während der Fällung abhängt und sich die Waschprozedur nur geringfügig auf die resultierende Beladung auswirkt. Indirekt konnte gezeigt werden, dass ein Anstieg der resultierenden Goldbeladung von 0,038 auf 0,08 Ma.% gleichzeitig zu einem leichten Anstieg der mittleren Partikelgröße von 2,8 nm auf 3,4 nm führt. Eine geringe resultierende Goldbeladung führt dagegen durch die geringere Aktivzentrendichte zu Aktivitätseinbußen. Neben einer hohen Aktivzentrendichte ist die Partikelgröße von entscheidender Bedeutung. So führt neben einer steigenden resultierenden Beladung ein verlängerter Kontakt mit Luft und Wasser, eine Erhöhung der Fällungstemperatur sowie eine Vorbehandlung unter Sauerstoff zu Partikelwachstum. Kleine Goldpartikel entstehen dagegen nach Vorbehandlung unter Wasserstoff und bei Fällung bei Raumtemperatur.

Für die Präparation von bimetallicen 10Au0,5M/TS-1-Katalysatoren führte lediglich die Methode der Cofällung zu aktiven Katalysatoren. Als Zweitmetalle wurden Ru, Co, Ir, Pd, Pt, Cu, und Sn eingesetzt. Dabei zeigten bimetalliche Katalysatoren mit Co, Ir und Kupfer als Zweitmetall schon bei Temperaturen ab 90 °C PO-Bildungsaktivität, während für den monometallicen Katalysator erst ab Temperaturen von 130 °C PO-Bildung einsetzte. Die höchste Bildungsrate im Temperaturbereich von 100-150 °C wurde für den Co-haltigen Katalysator gefunden. Der Ir-haltige Katalysator wies dagegen bei 125 °C mit 30 % die höchste H<sub>2</sub>-Effektivität auf, die für den gesamten Temperaturbereich detektiert wurde. Kupfer stellte das einzige Metall dar, für das bei Temperaturerhöhung eine Selektivitätsverschiebung zu Acrolein detektiert wurde. So wurde bei 200 °C eine Acroleinselektivität von über 50 % detektiert. Die höchsten Umsätze wurden von den bimetallicen Au-Pd-Katalysatoren gefolgt von den Au-Pt-Katalysatoren erzielt, wobei allerdings größtenteils Propan gebildet wurde. Eine Steigerung der H<sub>2</sub>-Effektivität für Au-Pt-Katalysatoren, wie sie von Zwijnenburg et al.<sup>[97]</sup> beschrieben wurde, konnte erst durch Verringerung des Soll-Pt-Gewichtanteils auf 0,01 Ma.% erreicht werden.

Für den bimetallicen Au-Co/TS-1-Katalysator konnte im Vergleich zu dem monometallicen Au/TS-1-Katalysator in einem Temperaturbereich von 100-150 °C ein Anstieg der PO-Bildungsrate gezeigt werden.

Cobalt ist eines von einer großen Anzahl von Metallen, die im Zusammenhang mit der Synthese von Epoxiden durch Direktoxidation eines Kohlenwasserstoffes mit Sauerstoff in

der Gasphase erwähnt werden.<sup>[102]</sup> Laut Wissen der Autoren wurde die Anwendung von bimetallicen Au-Co-Katalysatoren in der PO-Synthese noch nicht untersucht, auch wenn synergistische Effekte beider Metalle für verschiedene Reaktionen (Tieftemperatur-CO-Oxidation, Fischer-Tropsch-Reaktion) bekannt sind.<sup>[149,150,156,159,160]</sup> Aufgrund der hydrophoben Natur der TS-1-Trägeroberfläche ist die resultierende Beladung in Au/TS-1-Fällungskatalysatoren in der Regel sehr gering. In der Literatur wurden als effektive Methoden zur Steigerung der Goldbeladung während der Auffällung bisher die Vorbehandlung des TS-1-Trägers mit Ammoniumnitrat und die Zugabe von Erdalkalimetallsalzen während der Fällung genannt.

In dieser Arbeit konnte zum ersten Mal gezeigt werden, dass die Zugabe einer kleinen Menge von 0,5 Ma.% Cobalt in Form von  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  während der Auffällung die Goldbeladung des resultierenden Katalysators um den Faktor 30 steigern kann. Für das gewählte Soll-Metall-Verhältnis von  $\text{Au}/\text{Co}=25$  konnten bis zu 20 % des in Lösung vorhandenen Goldes aufgefällt werden. TEM-Aufnahmen zeigten eine schmale Partikelgrößenverteilung mit einer mittleren Partikelgröße von  $(2,7 \pm 0,6)$  nm. Über XPS-Analysen konnte gezeigt werden, dass das Cobalt im resultierenden Katalysator oxidisch vorlag. Durch die Berechnung der effektiven TOF konnte ausserdem gezeigt werden, dass die höheren Aktivitäten bei 125 °C hauptsächlich durch den gestiegenen Goldgehalt erklärt werden können. Dabei kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass auch elektronische Effekte des Cobaltoxid eine Rolle spielen oder aus der Präparation resultierende Chloridionen die katalytische Aktivität beeinflussen.

Grundsätzlich werden höhere Beladungen aufgrund des im Vergleich zu TS-1 höheren PZC von  $\text{TiO}_2$  auch bei Auffällung von Gold auf  $\text{TiO}_2$  erzielt. Auch diese Katalysatoren zeigen eine höhere Aktivität bei niedrigeren Temperaturen. So berichtete Haruta beispielsweise von einer PO-Selektivität von ~99 % bei 1,1 % Umsatz und 50 °C für einen Au/ $\text{TiO}_2$ -Katalysator mit einer Au-Beladung von 0,98 Ma.%.<sup>[8]</sup> Der Hauptnachteil dieser Katalysatoren ist ihre schnelle Desaktivierung innerhalb der ersten 30 Minuten der Reaktion. Im Gegensatz dazu ist es bemerkenswert, dass der 10Au<sub>0,4</sub>Co/TS-1-Katalysator der vorliegenden Studie keine signifikante Desaktivierung innerhalb des Versuchszeitraumes von 7 h bei 125 °C zeigte und auch ein zwischenzeitliches Aufheizen auf 200 °C seine katalytische Aktivität bei 125 °C nicht minderte. Die Desaktivierung von Au/ $\text{TiO}_2$ -Katalysatoren wird häufig über eine säurekatalysierte Ringöffnungsreaktion von PO durch benachbarte saure Ti-Zentren erklärt.<sup>[25]</sup> Diese Brønstedzentren fehlen in 10Au<sub>0,4</sub>Co/TS-1-Katalysatoren, in denen die Anwesenheit von Cobalt zu einer höheren Goldbeladung während der Präparation führt.

## 7 Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

a.u.	willkürlich gewählte Einheiten ( <u>a</u> rbitrary <u>u</u> nits)
Ac	Aceton
$A_{\text{ges}}$	Summe aller Flächen im Gaschromatogramm
$A_i$	GC-Flächenintegral der Verbindung i
An	Acrolein
BE	<u>B</u> indungs <u>e</u> nergie (Binding energy) [eV]
$c_i$	Konzentration der Komponente i [mol/L]
CT-Übergänge	Ladungsübertragung (charge-transfer)
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
$d_K$	Durchmesser eines Korns [mm]
DP	<u>D</u> eposition- <u>p</u> recipitation
DRIFTS	<u>D</u> iffuse <u>R</u> eflectance <u>I</u> nfrared <u>F</u> ourier <u>T</u> ransform <u>S</u> pectroscopy
DSC	<u>D</u> ifferential <u>s</u> canning <u>c</u> alorimetry
DTA	Differenzthermoanalyse ( <u>D</u> ifferential <u>t</u> hermal <u>a</u> nalysis)
$d_{\text{TEM}}$	transmissionselektronenmikroskopisch bestimmter mittlerer Partikel- durchmesser [nm]
$\delta_i$	Dichte der Substanz i [g/cm <sup>3</sup> ]
$E_A$	Aktivierungsenergie [J/(mol)]
Et	Ethanal
EXAFS	Erweiterte Röntgenabsorptions-Feinstruktur ( <u>e</u> xtended <u>X</u> -ray <u>a</u> bsorption <u>f</u> ine <u>s</u> tructure)
GGW	<u>G</u> leich <u>g</u> ew <u>u</u> cht
GHSV	<u>G</u> as- <u>h</u> ourly- <u>s</u> pace- <u>v</u> elocity [h <sup>-1</sup> ]
$H_{2,\text{eff}}$	Wasserstoffeffektivität (mol <sub>PO, gebildet</sub> /mol <sub>H2, verbraucht</sub> •100) [%]
HR-TEM	Hoch auflösende Transmissionselektronenmikroskopie ( <u>H</u> igh- <u>R</u> esolution- <u>T</u> ransmission <u>E</u> lectron <u>S</u> pectroscopy)
ICP-OES	<u>I</u> nductively- <u>c</u> oupled <u>p</u> lasma optical <u>e</u> mission <u>s</u> pectroscopy
i. d. R.	<u>i</u> n <u>d</u> er <u>R</u> egel
i. Vak.	<u>i</u> m <u>V</u> akuum
IW	<u>I</u> ncipient <u>w</u> etness
$M_i$	Molmasse der Komponente i [g/mol]
$m_{\text{Kat}}$	Katalysatormasse [g]
$\dot{n}_0$	Eingangsstoffmengenstrom [mol/s]
$\dot{n}_{i, \text{ein}}$	Eingangsstoffmengenstrom der Verbindung i [mol/s]

$\dot{n}_{i, \text{ aus}}$	Ausgangsstoffmengenstrom der Verbindung i [mol/s]
$n_i$	Stoffmenge der Verbindung i [mol]
p	Druck [bar]
1-Prop	1-Propanol
2-Prop	2-Propanol
PO	Propylenoxid
PZC	<u>P</u> oint of <u>Z</u> ero <u>C</u> harge
r	Reaktionsgeschwindigkeit [ $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{ml}^{-1}$ ]
$r_{\text{PO}}$	Bildungsrate von Propylenoxid [ $\text{g}_{\text{PO}}/(\text{h} \cdot \text{kg}_{\text{Kat}})$ ]
RT	<u>R</u> aum <u>t</u> emperatur (20-25 °C) [°C]
$S_{\text{BET}}$	Oberfläche bestimmt nach Brunauer-Emmet und Teller [ $\text{m}^2$ ]
$S_i$	Selektivität der Verbindung i [%]
SMSI	<u>S</u> trong <u>m</u> etal <u>s</u> upport <u>i</u> nteraction
T	Temperatur [°C]
t	Zeit [s]
TEM	<u>T</u> ransmission <u>s</u> elektronen <u>m</u> ikroskopie
TOF	<u>T</u> urn <u>O</u> ver <u>F</u> requency [ $\text{s}^{-1}$ ]
UV-Vis	im ultravioletten und sichtbaren Bereich
$\dot{V}_{i, \text{ ein}}$	Eingangsvolumenstrom des Stoffes i [L/s]
X	Umsatz [%]
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie ( <u>X</u> -ray-photoelectron-spectroscopy)
XRD	Röntgenbeugung ( <u>X</u> - <u>R</u> ay- <u>d</u> iffraction)

## 8 Anhang

### 8.1 Benutzeroberflächen zur Steuerung der PO-Anlage

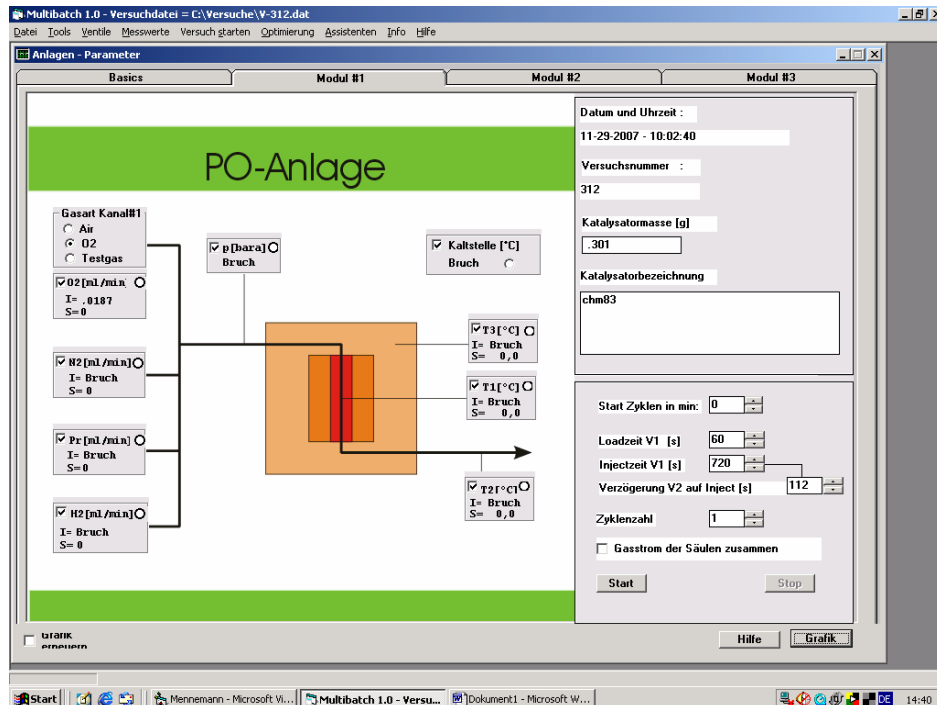


Abbildung 68: Benutzeroberfläche zur Steuerung der PO-Anlage.

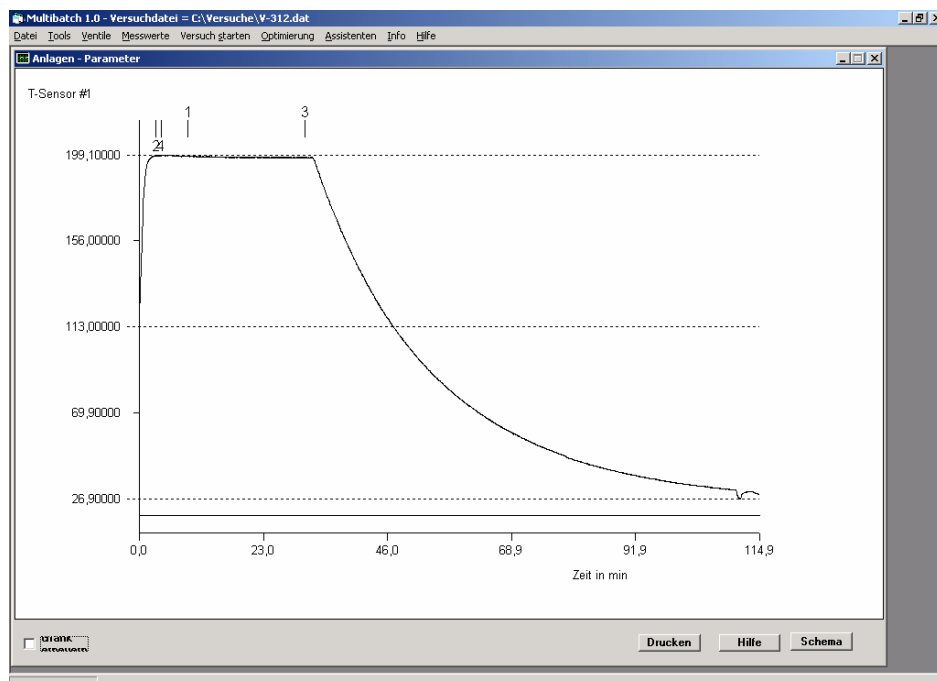


Abbildung 69: Beispiel einer Temperaturaufzeichnung.

## 8.2 Trennung der Produkte über Gaschromatographie

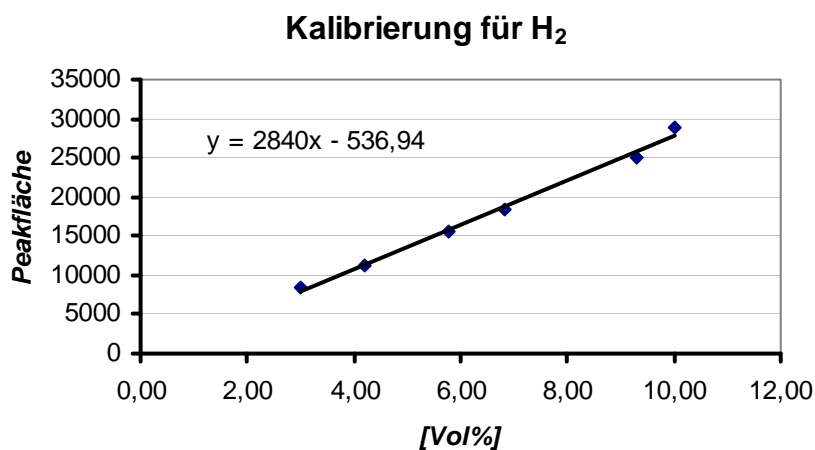
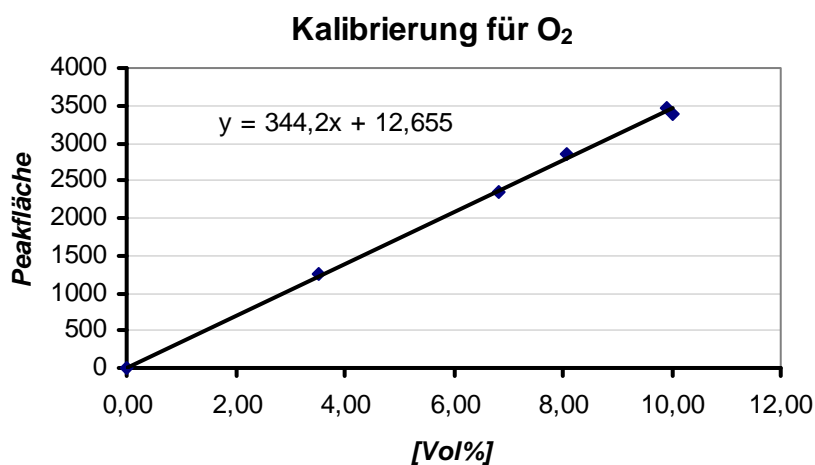
**Tabelle 26:** Parametereinstellungen für eine erfolgreiche Trennung über Gaschromatographie.

<b>Gaschromatograph</b>	<b>Nr. 1: DANI 86.10</b>	<b>Nr. 2: HP-5890 II</b>
<b><i>Temperatureinstellungen und Verstärkungsparameter</i></b>		
Injektortemperatur [°C]	180	200
Detektortemperatur [°C]	180	160
T Methanizer [°C]	450	
Range	10	0
FID--Verstärkung	512	
attenuation		0
<b><i>Ventileinstellungen</i></b>	Probeschleifenventil 1	Umschaltventil 2
Probeschleifenvolumen [µL]	102	
Load Laden der PS [s]	60	
Inject =Gesamtanalysenzeit? [s]	1240	
Verzögerung [s]		103
<b><i>Integratorparameter</i></b>		
Kanal	File 0	File 9
Width	5	5
Slope	100	220
DRIFT	0	0
Min.Area	100	200
T.DBL	0	1200
STOP.TM	13,5	13
Atten	1	6
Speed	5	5
Method	61	61
Format\$	0	0
SPL. WT	100	100
IS.WT	1	1

### 8.3 Beispielkalibrierung der GC-Peakflächen für H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>

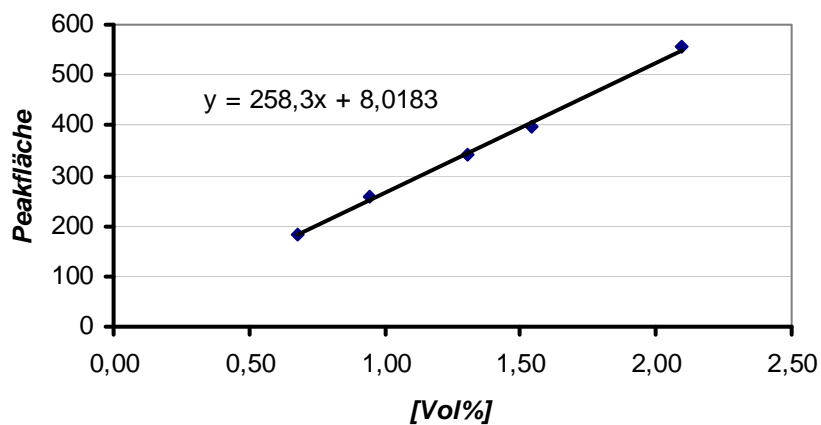
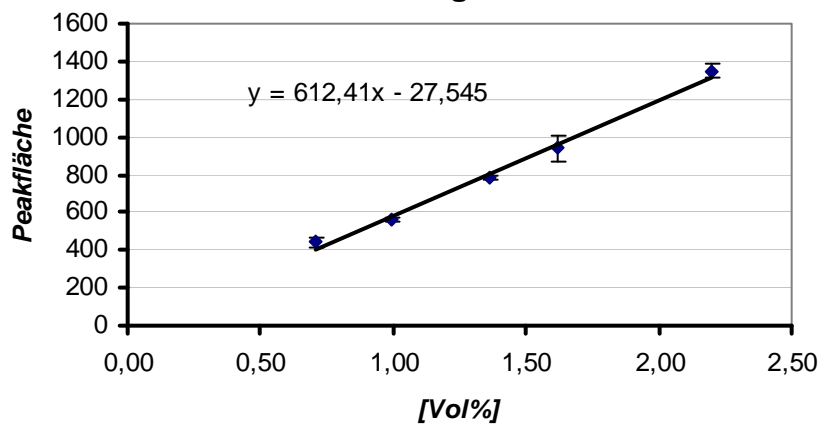
**Tabelle 27:** Verdünnungsreihe des Testgasgemisches mit N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> zur Kalibrierung der GC-Peakflächen. Zusammensetzung des Testgasgemisches: 2,2 Vol.% Propen, 9,3 Vol.% H<sub>2</sub>, 2,2 Vol.% Methan, 2,1 Vol.% CO, 84,3 Vol.% N<sub>2</sub>.

Gasgemisch	$\dot{v}$ (Testgas) [ml/min]	$\dot{v}$ (N <sub>2</sub> ) [ml/min]	$\dot{v}$ (O <sub>2</sub> ) [ml/min]
1	30	0	0
2	30	7,5	3,3
3	30	15	3,3
4	30	60	3,3
5	15	15	3,3

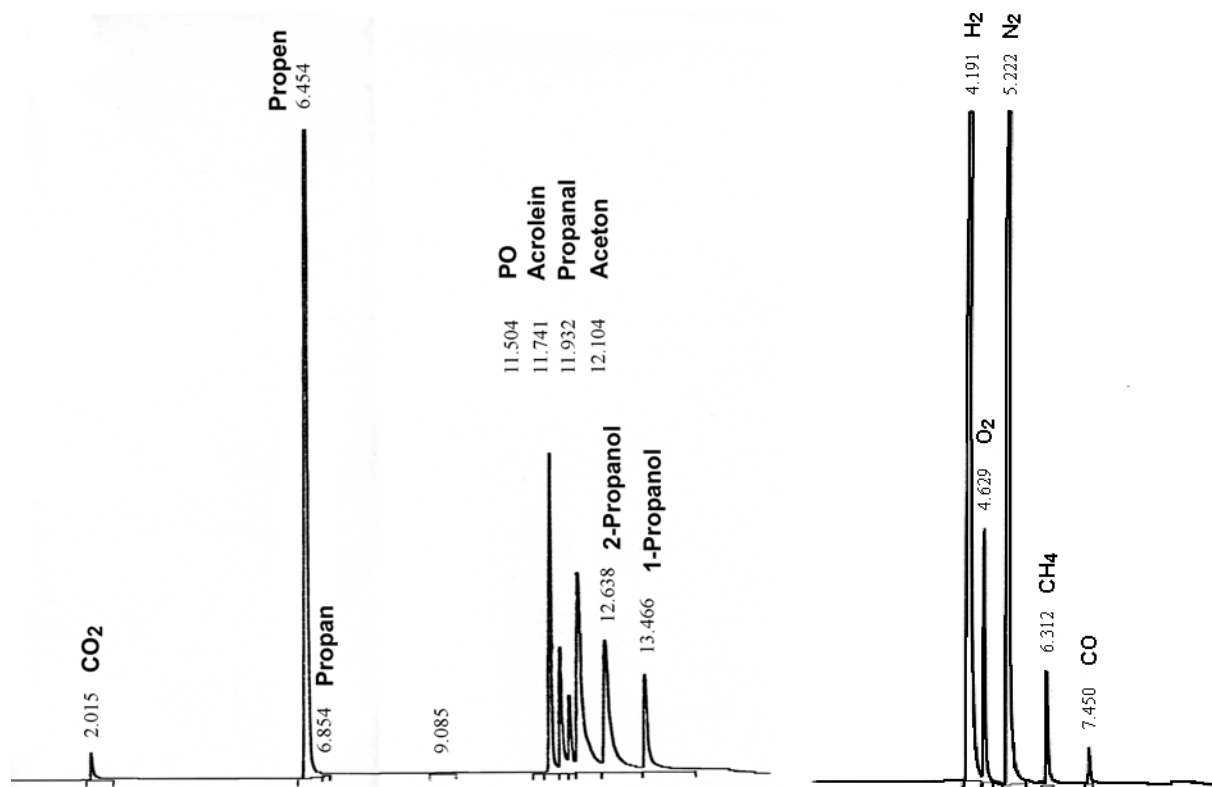




Kalibrierung für CO

Kalibrierung für CH<sub>4</sub>

## 8.4 Bestimmung der Retentionszeiten



**Abbildung 70:** Bestimmung der Retentionszeiten für die Eluenten der HP-Q-Plot-Säule (links) und für die Eluenten der Molsiebsäule (rechts).

Tabelle 28: Vergleich der Angaben zu den Präparationsparametern in der Literatur für verschiedene DP-Methoden.

Methode	DP-NaOH-L <sup>[114]</sup>	DP-NaOH-S <sup>[115]</sup>	DP-Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -D <sup>[34]</sup>	DP-Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Y <sup>[113]</sup>	DPU <sup>[114]</sup>
Lichtausschluss	ja (Alufolie)	ja (Alufolie)	nein	keine Angabe	ja (Alufolie)
m <sub>Träger</sub> [g]	1	1	1	1	1
t <sub>Rühren</sub> , Trägersuspension [min]	pH 8	30 + 90 min bei pH=8	-	bis pH 7-8	-
c <sub>H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>-Lsg.</sub> [10 <sup>-3</sup> mol/L]	4,2 (8Ma.%)	4,55	6,09 bis 20,1	3	1,1 - 4,2 (8 Ma.%)
getesteter Konz.-bereich [10 <sup>-3</sup> mol/L]	0,51 - 5,64 (1-10 Ma.%)	1 - 11,3 (1-10 Ma.%)	11,28 (10 Ma.%)	0,15 - 4,0	0,1 - 5,64
theor. Beladung [Ma.%]	8	4,48	5,66-16,52	2,33	8
Fällungsreagenz	NaOH	NaOH	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Harnstoff
C <sub>Fällungsreagenz</sub> [mol/L]	0,5 M	0,1 M	gesättigt	0,5 M	0,42 M
t <sub>Altern</sub> , H <sub>2</sub> AuCl <sub>4</sub> -Lsg. [min]	-	1	-	-	-
t <sub>Rühren</sub> , H <sub>2</sub> AuCl <sub>4</sub> + Fällungsreagenz [min]	bis pH 8	-	-	1 h	-
V <sub>ges.-Suspension</sub> [ml]	100	~50 ml	50	40	100
T <sub>Fällung</sub> [°C]	80	RT	RT	70	80 (bzw. 90)
pH <sub>Fällung</sub>	8	10	9	07. Aug	Abhängig von t, c
t <sub>Rühren</sub> alles zusammen [h]	1	2	4	2	4
Waschen (Anzahl x V <sub>Lsgsm.</sub> )	4 x 100 ml	2 x 20 ml	1 x 50 ml	mehrere Male	4 x 100 ml
Trocknen	100 °C, 2 h	RT-Vakuum (16 h)	RT-Vakuum	RT, Vakuum	100 °C, 2 h
Aktivierung	Kalzinierung Luft, Aufheizen auf 300 °C mit 2 °C/min, 4 h Halten	direkt eingesetzt	In-situ unter Reaktionsgasgemisch, RT auf 200 °C in 5 h, 2 h halten	Kalzinierung Luft, Aufheizen auf 400 °C mit 5 °C/min, 4 h Halten	Kalzinierung Luft, Aufheizen auf 300°C mit 2 °C/min, 4 h Halten

**Tabelle 29:** Ergebnisse für eine Auswahl monometallischer Au/TS-1-Katalysatoren, die nach verschiedenen Synthesevorschriften präpariert wurden und in der Gasphasenpropenepoxidierung getestet wurden. Reaktionsbedingungen: 300 mg Katalysatoreinwaage,  $\dot{v}(\text{N}_2)=23,33$  ml/min,  $\dot{v}(\text{Propen}, \text{O}_2, \text{H}_2) = 3,33$  ml/min. SAP: Summe der Selektivitäten zu Acetaldehyd, Acrolein, Aceton, Propanal, 1- und 2-Propanol. Zur Nomenklatur der Katalysatoren vgl. Kapitel 4.2.1.

Nr.	Katalysatorbezeichnung	$T_{\text{Reaktor}}$ [°C]	$X_{\text{Propen}}$ [%]	$S_{\text{PO}}$ [%]	$S_{\text{Propan}}$ [%]	$S_{\text{CO}_2}$ [%]	$S_{\text{SAP}}$ [%]	$r_{\text{PO}}$ [g <sub>PO</sub> /(kg <sub>kat</sub> ·h)]	$\text{H}_2\text{-Eff.}$ [%]
1	10Au/TS-1(ENI) - DP/NaOH-L - TRTV - C300 - „chm50“	150	0,5	76	24	0	0	6,3	4,9
2	10Au/TS-1(ENI) - DP/NaOH-L - TRTV - C300 - „chm67“	150	0,6	5	94	0	1	0,5	0,2
3	10Au/TS-1(ENI) - DP/NaOH-S-pH8 - TRTV - C300 - „chm53“	150	0,9	60	34	2	4	9	5,5
4	10Au/TS-1(ENI) - DP/NaOH-S-pH8 - TRTV - C300 - „chm57“	150	2	0	100	0	0	0	0
5	4Au/TS-1(ENI) - DP-Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Y - TRTV - C300 - „chm39“	150	0,5	2	98	0	0	0	0
6	10Au/TS-1(ENI) - DP-Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Y - TRTV - C300 - „chm40“	150	0,9	3	95	2	0	0,5	0,4
7	8Au/TS-1(ENI) - DP-Na <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -D - TRTV - C300 - „chm19“	120	0,14	77	23	0	0	1	-
8	10Au/TS-1(ENI) - DP-Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -D-pH9-TRTV - in-situ „chm68“	200	1,4	50	40	6	4	11,1	5,9
9	1Au/TS-1(ENI) - DPU - TRTV - C300 - „chm44“	180	1	26	18	14	42	4,2	0,7
10	4Au/TS-1(ENI) - DPU - TRTV - C300 - „chm45“	180	3,1	1	97	0	2	0,6	0,4
11	8Au/TS-1(ENI) - IW-NH <sub>3</sub> - TRTV - C300 - „chm21“	180	1,9	0	2	43	55	0	0

**Tabelle 30:** Tabellarische Übersicht über die Parametervariation der Methode Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-D zur Präparation von Au/TS-1-Katalysatoren.

Nr.	Katalysatorbezeichnung	Au- Beladung [Ma.%]	c(HAuCl <sub>4</sub> ) [10 <sup>-3</sup> mol/L]	Fällungs- reagenz	T <sub>Fällung</sub> [°C]	t <sub>Fällung</sub> [h]	pH <sub>Fällung</sub>	V <sub>Waschen</sub> [ml]	Aktivierung
1	10Au/TS-1-DP-Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -D	10	11,28	Na <sub>2</sub> CO <sub>3, ges.</sub>	RT	4	8	einmal 90 ml	in-situ
2	5,26Au/TS-1-DP-Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -D	5,26	11,28	Na <sub>2</sub> CO <sub>3, ges.</sub>	RT	4	8	einmal 90 ml	in-situ
3	14,28Au/TS-1-DP-Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -D	14,28	11,28	Na <sub>2</sub> CO <sub>3, ges.</sub>	RT	4	8	einmal 90 ml	in-situ
4	18,18Au/TS-1-DP-Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -D	18,18	11,28	Na <sub>2</sub> CO <sub>3, ges.</sub>	RT	4	8	einmal 90 ml	in-situ
5	10Au/TS-1-DP-Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -D-22,5mol/l	10	22,5	Na <sub>2</sub> CO <sub>3, ges.</sub>	RT	4	8	einmal 90 ml	in-situ
6	10Au/TS-1-DP-Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -D-7,52 mol/l	10	7,52	Na <sub>2</sub> CO <sub>3, ges.</sub>	RT	4	8	einmal 90 ml	in-situ
7	10Au/TS-1-DP-Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -D-5,64 mol/l	10	5,64	Na <sub>2</sub> CO <sub>3, ges.</sub>	RT	4	8	einmal 90 ml	in-situ
8	10Au/TS-1-DP-Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -D-NaOH	10	11,28	NaOH	RT	4	8	einmal 90 ml	in-situ
9	10Au/TS-1-DP-Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -D-50°C	10	11,28	Na <sub>2</sub> CO <sub>3, ges.</sub>	50	4	8	einmal 90 ml	in-situ
10	10Au/TS-1-DP-Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -D-80°C	10	11,28	Na <sub>2</sub> CO <sub>3, ges.</sub>	80	4	8	einmal 90 ml	in-situ
11	10Au/TS-1-DP-Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -D-8h	10	11,28	Na <sub>2</sub> CO <sub>3, ges.</sub>	RT	8	8	einmal 90 ml	in-situ
12	10Au/TS-1-DP-Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -D-1h	10	11,28	Na <sub>2</sub> CO <sub>3, ges.</sub>	RT	1	8	einmal 90 ml	in-situ
13	10Au/TS-1-DP-Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -D-2h	10	11,28	Na <sub>2</sub> CO <sub>3, ges.</sub>	RT	2	8	einmal 90 ml	in-situ
14	10Au/TS-1-DP-Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -D-pH7	10	11,28	Na <sub>2</sub> CO <sub>3, ges.</sub>	RT	4	7	einmal 90 ml	in-situ
15	10Au/TS-1-DP-Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -D-pH9	10	11,28	Na <sub>2</sub> CO <sub>3, ges.</sub>	RT	4	9	einmal 90 ml	in-situ
16	10Au/TS-1-DP-Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -D-0·90ml	10	11,28	Na <sub>2</sub> CO <sub>3, ges.</sub>	RT	4	8	-	in-situ
17	10Au/TS-1-DP-Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -D-3·90ml	10	11,28	Na <sub>2</sub> CO <sub>3, ges.</sub>	RT	4	8	dreimal 90 ml	in-situ
18	10Au/TS-1-DP-Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -D-N <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	10	11,28	Na <sub>2</sub> CO <sub>3, ges.</sub>	RT	4	8	einmal 90 ml	N <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>
19	10Au/TS-1-DP-Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -D-N <sub>2</sub> +H <sub>2</sub>	10	11,28	Na <sub>2</sub> CO <sub>3, ges.</sub>	RT	4	8	einmal 90 ml	N <sub>2</sub> +H <sub>2</sub>
20	10Au/TS-1-DP-Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -D-N <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> +H <sub>2</sub>	10	11,28	Na <sub>2</sub> CO <sub>3, ges.</sub>	RT	4	8	einmal 90 ml	N <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> +H <sub>2</sub>

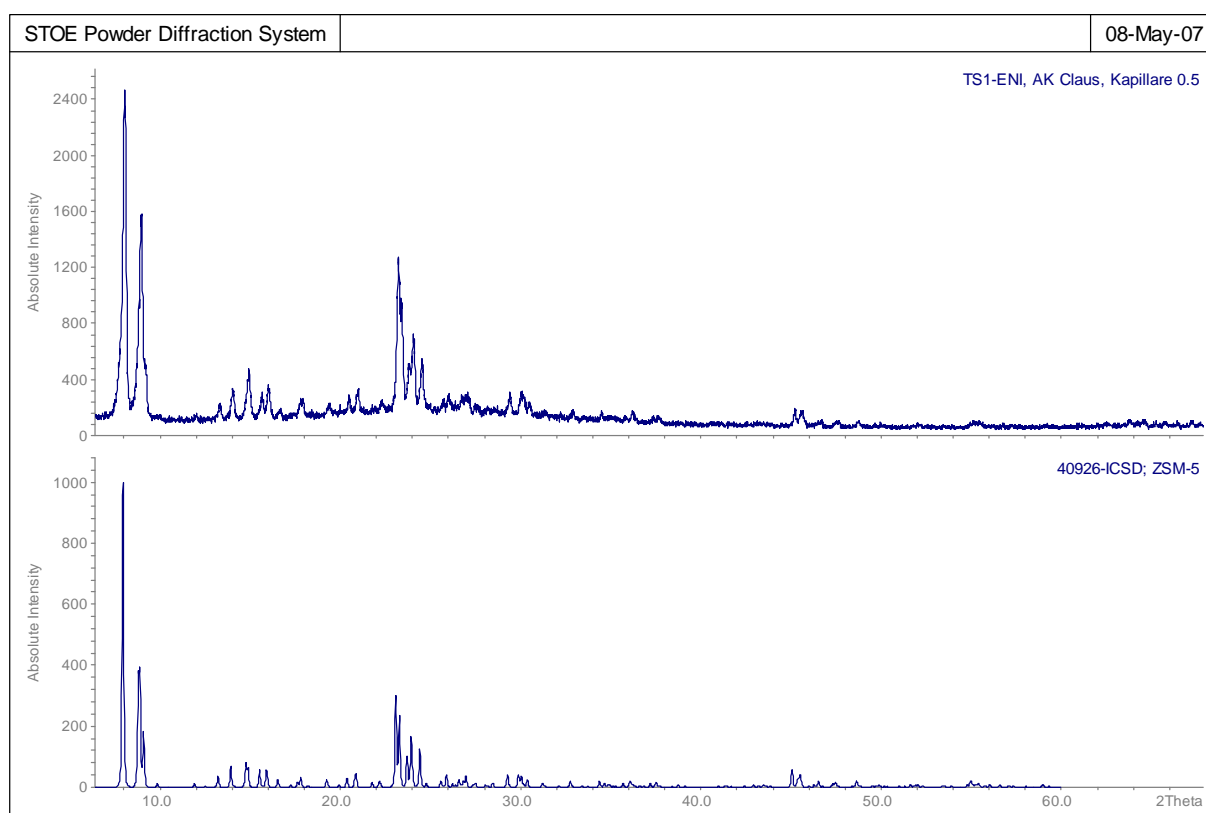
## 8.5 Liste der verwendeten Chemikalien und Gase

**Tabelle 31:** Für die Synthese und Testung der Katalysatoren verwendete Chemikalien und Gase.

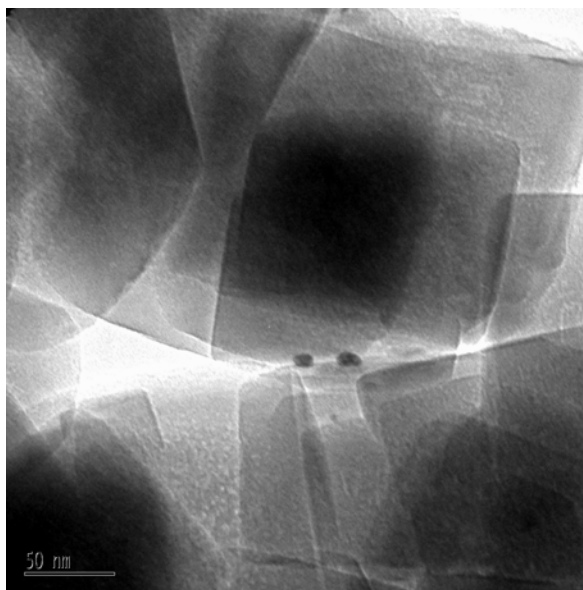
	Hersteller	Gehalt/Spezifikation
<b>Gase:</b>		
H <sub>2</sub>	Linde	H <sub>2</sub> 0.5
O <sub>2</sub>	Linde	O <sub>2</sub> 3.5
Ar	Linde	Ar 5.0
N <sub>2</sub>	Linde	N <sub>2</sub> 5.0
Propen	Linde	Propen 2.5
<b>Testgasgemisch (Kalibrierung):</b>		
2,2 Vol% Propen, 9,3 Vol% H <sub>2</sub> , 2,2 Vol% CH <sub>4</sub> , 2,1 Vol% CO in 84,3 Vol.% N <sub>2</sub> Flasche: 10 bar, 10 L	Air Liquide	
<b>Trägermaterialien</b>		
TiO <sub>2</sub> , P25	Evonik	
TS-1 (ENI)	Spende von Evonik (ehemals Degussa)	
<b>Chemikalien zur Präparation:</b>		
Hydrogen tetrachloroaurate (III),	Aldrich	30% Ma.% Lsg.in verdünnter HCl (17Ma.%Au)
H <sub>2</sub> O, 3-dist.	AK Kolmar	
<b>zur Bestimmung der Retentionszeiten</b>		
Propylenoxid	Fluka	99,5
Acrolein	Fluka	>95%, destilliert
Propanal	Fluka	98,0
Aceton	Chemikalienausgabe	
Ethanal	Acros	99,5
1-Propanol	Aldrich	99,5
2-Propanol	Merck	99,7
<b>Precursor für bimetallische Katalysatoren</b>		
Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O	Alfa Aesar	99,9% (metals basis), min. 39%Pd
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	Merck	reinst
IrCl <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	Fluka	99,9% (trace metals basis)
SnCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Fluka	
RuCl <sub>3</sub>	Strem Chemicals	
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Bergakademie Freiberg	p.a.
H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Strem	38-40 % Pt

## 8.6 Charakterisierung des TS-1-Trägermaterials

Das Trägermaterial TS-1-ENI (der genauen Bezeichnung TC 9C02D33, Evonik) hatte einen  $\text{TiO}_2$ -Gehalt von 2,45 Ma.% (ICP-OES) bei einer BET-Oberfläche von  $483 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  und einem Mikroporenvolumen von  $0,156 \text{ ml/g}$ . In TEM-Aufnahmen (Abbildung 72) wurden klar geformte Kristallite mit einer Kantenlänge von  $(174 \pm 23) \text{ nm}$  gefunden. Die XRD-Reflexlagen (Abbildung 71) korrelierten mit kristallographischen Daten für ZSM-5. Reflexe von  $\text{TiO}_2$  konnten nicht zugeordnet werden.



**Abbildung 71:** Röntgenpulverdiffraktogramm des Trägermaterials TS-1-ENI (oben) im Vergleich mit einem theoretischen Diffraktogramm (unten), das auf der Basis der kristallographischen Daten für ZSM-5 simuliert wurde. Die Messungen erfolgten in Lindemann-Kapillaren in Debye-Scherrer-Geometrie ( $\text{CuK}\alpha 1$ -Strahlung,  $\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$ ).



**Abbildung 72:** TEM-Aufnahme eines Au-TS-1-Katalysators mit sichtbarer Partikelmorphologie des Trägers TS-1(ENI).



## 9 Literaturverzeichnis

- [1] M. Eissen, J. O. Metzger, E. Schmidt, U. Schneidewind, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 402-425.
- [2] S. Senkan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 312-329.
- [3] T. A. Nijhuis, M. Makkee, J. A. Moulijn, B. M. Weckhuysen, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 3447-3459.
- [4] B. S. Uphade, Y. Yamada, T. Akita, T. Nakamura, M. Haruta, *Appl. Catal., A* **2001**, *215*, 137-148.
- [5] Nees, F., *Heterogeneous Catalysis at BASF*, **2008**, <http://basf.com/group/corporate/en/innovations/events-presentations/catalysis/papers>.
- [6] J. M. Campos-Martin, G. Blanco-Brieva, J. I. G. Fierro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*.
- [7] J. Huang, T. Takei, T. Akita, H. Ohashi, M. Haruta, *Appl. Catal., B* **2010**, *95* 430-438.
- [8] T. Hayashi, K. Tanaka, M. Haruta, *J. Catal.* **1998**, *178*, 566-575.
- [9] A. Stephen, K. Hashmi, G. J. Hutchings, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8064-8105.
- [10] A. Zwijnenburg, M. Makkee, J. A. Moulijn, *Appl. Catal., A* **2004**, *270*, 49-56.
- [11] M. Haruta, M. Daté, *Appl. Catal., A* **2001**, *222*, 427.
- [12] Chemie.de Information Service GmbH, *Evonik erwartet Wachstumsschub für Wasserstoffperoxid durch neuen Prozess*, **2008**, <http://www.chemie.de/news/d/85239>.
- [13] BASF Presseinformation, *Neue HPPO-Anlage von BASF erfolgreich in Betrieb genommen*, **2009**, <http://www.basf.com/group/pressemitteilungen/P-09-154>.
- [14] C. Samanta, *Appl. Catal., A* **2008**, *350*, 133-149.
- [15] G. Bond, *Gold Bull.* **2008**, *41*, 235 -241.
- [16] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. Lett.* **1987**, 405-408.
- [17] G. C. Bond, P. A. Sermon, *Gold Bull.* **1973**, *6* (4), 102-105.
- [18] C. Mohr, H. Hofmeister, M. Lucas, P. Claus, *Chem. Ing. Tech.* **1999**, *71*, 869-873.
- [19] C. Mohr, H. Hofmeister, P. Claus, *J. Catal.* **2003**, *213*, 86-94.
- [20] G. J. Hutchings, *J. Catal.* **1985**, *96*, 292-295.
- [21] Q. Fu, A. Weber, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Catal. Lett.* **2001**, 77.
- [22] P. Landon, J. Collier Paul, J. Papworth Adam, J. Kiely Christopher, J. Hutchings Graham, *Chem. Commun.* **2002**, 2058-2059.

- [23] T. M. Salama, R. Ohnishi, M. Ichikawa, *Journal of Chemical Society, Faraday Trans.* **1996**, 92(2), 301-306.
- [24] T. A. Nijhuis, B. J. Huizinga, M. Makkee, J. A. Moulijn, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, 38, 884-891.
- [25] G. Mul, A. Zwijnenburg, B. van der Linden, M. Makkee, J. A. Moulijn, *J. Catal.* **2001**, 201, 128-137.
- [26] A. Ruiz, B. van der Linden, M. Makkee, G. Mul, *J. Catal.* **2009**, 266, 286-290.
- [27] J. R. Monnier, *Appl. Catal., A* **2001**, 221, 73-91.
- [28] D. Sullivan, P. Hooks, M. Mier, J. W. Hal, X. Zhang, *Top. Catal.* **2006**, 38, 303-308.
- [29] J. Lu, J. J. Bravo-Suarez, M. Haruta, S. T. Oyama, *Applied Catalysis, A: General* **2006**, 302, 283-295.
- [30] J. K. F. Buijink, J. J. M. van Vlaanderen, M. Crocker, F. G. M. Niele, *Catal. Today* **2004**, 93-95, 199-204.
- [31] J. Lu, M. Luo, C. Li, *React. Kinet. Catal. Lett.* **2005**, 86, 219-224.
- [32] R. Wang, X. Guo, X. Wang, J. Hao, G. Li, J. Xiu, *Appl. Catal., A* **2004**, 261, 7-13.
- [33] G. Jin, G. Lu, Y. Guo, Y. Guo, J. Wang, X. Liu, *Catal. Today* **2004**, 93-95, 173-182.
- [34] B. Cooker, A. M. Gathe, J. D. Jewson, A. P. Kahn, R. Pitchai, Arco, *US 5,770,746*, **1998**.
- [35] I. Onal, D. Düzenli, A. Seubsai, M. Kahn, E. Seker, S. Senkan, *Top. Catal.* **2010**, 53, 92-99.
- [36] M. Kahn, A. Seubsai, I. Onal, S. Senkan, *Top. Catal.* **2010**, 53, 86-91.
- [37] G. K. Owain P.H. Vaughan, Norman Macleod, Mintcho Tikhov, Richard M. Lambert, *J. Catal.* **2005**, 236, 401-404.
- [38] B. Taylor, J. Lauterbach, W. N. Delgass, *Appl. Catal., A* **2005**, 291, 188-198.
- [39] X. Wang, Q. Zhang, S. Yang, Y. Wang, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 23500-23508.
- [40] D. H. V. Duma, *J. Catal.* **2000**, 191.
- [41] F. J. W. Richard M. Lambert, Rachael L. Cropley, Alejandra Palermo, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, 228, 27-33.
- [42] B. Horvath, M. Hronec, R. Glaum, *Top. Catal.* **2007**, 46, 129-135.
- [43] U. U. R. Meiers, W.F. Hölderlich, *J. Catal.* **1998**, 176, 376-386.
- [44] A. K. Sinha, S. Seelan, S. Tsubota, M. Haruta, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1546-1548.
- [45] X. Gao, I. E. Wachs, *Catal. Today* **1999**, 51, 233-254.

- [46] T. V. T. Alexander Nijhuis, a. B. M. Weckhuysen, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 19309-19319.
- [47] T. Alexander Nijhuis, T. Visser, B. M. Weckhuysen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1115-1118.
- [48] A. M. Joshi, W. N. Delgass, K. T. Thomson, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7841-7844.
- [49] M. B. Cortie, E. van der Lingen, *Mater. Forum* **2002**, *26*, 1-14.
- [50] N. Lopez, T. V. W. Janssens, B. S. Clausen, M. Mavrikakis, T. Bligaard, J. K. Nørskov, *J. Catal.* **2004**, *223*, 232-235.
- [51] E. E. Stangland, B. Taylor, R. P. Andres, W. N. Delgass, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 2321-2330.
- [52] A. K. Sinha, S. Seelan, S. Tsubota, M. Haruta, *Top. Catal.* **2004**, *29*, 95-102.
- [53] C. Röhr, *Vorlesung Strukturchemie der Oxide, Metalloxide MO<sub>2</sub>, Universität Freiburg*, **2004**, [http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/oxide\\_3\\_3\\_mo2.html](http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/oxide_3_3_mo2.html).
- [54] M. Taramasso, G. Perego, B. Notari, *US 4410501*, **1983**.
- [55] M. Kleinsorge, *Ruhr-Universität*, **2000**.
- [56] C. Röhr, *Vorlesung Silicatchemie, 8.9. Zeolithe, Universität Freiburg*, **2000**, [http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/silicate\\_8\\_9.html](http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/silicate_8_9.html).
- [57] P. F. Henry, M. T. Weller, C. C. Wilson, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 7452-7458.
- [58] S. Bordiga, F. Bonino, A. Damin, C. Lamberti, *PCCP* **2007**, *9*, 4854-4878.
- [59] M. G. Clerici, *Oil, Gas (Hamburg, Germany)* **2006**, *32*, 77-82.
- [60] W. Panyaburapa, T. Nanok, J. Limtrakul, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 3433-3441.
- [61] D. H. Wells, Jr., W. N. Delgass, K. T. Thomson, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2956-2962.
- [62] C. Lamberti, S. Bordiga, A. Zecchina, G. Artioli, G. Marra, G. Spano, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2204-2212.
- [63] R. van Hardeveld, F. Hartog, *Surf. Sci.* **1969**, *15*, 189.
- [64] G. C. Bond, D. T. Thompson, *Cat. Rev. - Sci. Eng.* **1999**, *41*, 319-388.
- [65] B. Yoon, H. Häkkinen, U. Landmann, A. S. Wörz, J.-M. Antonietti, S. Abbet, K. Judai, U. Heiz, *Science* **2005**, *307*, 403-407.
- [66] M. P. Casaletto, A. Longo, A. M. Venezia, A. Martorana, A. Prestianni, *Appl. Catal., A* **2006**, *302*, 309-316.
- [67] B. Chowdhury, J. J. Bravo-Suarez, N. Mimura, J. Lu, K. K. Bando, S. Tsubota, M. Haruta, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 22995-22999.
- [68] D. H. Wells, W. N. Delgass, K. T. Thomson, *J. Catal.* **2004**, *225*, 69-77.

- [69] D. G. Barton, S. G. Podkolzin, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 2262-2274.
- [70] P. P. Olivera, E. M. Patrito, H. Sellers, *Surf. Sci.* **1994**, *313*, 25-40.
- [71] A. M. Joshi, W. N. Delgass, K. T. Thomson, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 22392-22406.
- [72] C. Sivadinarayana, T. V. Choudhary, L. Ldaemen, J. Eckert, D. W. Goodman, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 38-39.
- [73] K. L. Antcliff, D. M. Murphy, E. Griffiths, E. Giamello, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 4306-4316.
- [74] B. Hammer, J. K. Nørskov, *Nature* **1995**, *376*, 238-240.
- [75] T. V. W. Janssens, B. S. Clausen, B. Hvolbaek, H. Falsig, C. H. Christensen, T. Bligaard, J. K. Nørskov, *Top. Catal.* **2007**, *44*, 15-26.
- [76] C. Kartusch, J. A. van Bokhoven, *Gold Bull.* **2009**, *42*, 343-348.
- [77] E. Bus, J. T. Miller, J. A. van Bokhoven, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 14581-14587.
- [78] E. Bus, J. A. van Bokhoven, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 2894-2902.
- [79] M. Mavrikakis, P. Stoltze, J. K. Nørskov, *Catal. Lett.* **2000**, *64*, 101-106.
- [80] F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, D. Andreeva, T. Tabakova, *J. Catal.* **1999**, *188*, 176-185.
- [81] A. C. Gluhoi, H. S. Vreeburg, J. W. Bakker, B. E. Nieuwenhuys, *Appl. Catal., A* **2005**, *291*, 145-150.
- [82] M. Okada, M. Nakamura, K. Moritani, T. Kasai, *Surf. Sci.* **2003**, *523*, 218-230.
- [83] J. Bellman, K. Svensson, S. Andersson, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 0647041-0647044.
- [84] M. Okumura, Y. Kitagawa, M. Haruta, K. Yamaguchi, *Appl. Catal., A* **2005**, *291*, 37-44.
- [85] L. Barrio, P. Liu, J. A. Rodriguez, J. M. Campos-Martin, J. L. G. Fierro, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 19001-19008.
- [86] H. M. Ajo, V. A. Bondizie, C. T. Campbell, *Catal. Lett.* **2002**, *78*, 359-368.
- [87] K. A. Davis, D. W. Goodman, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 8557-8562.
- [88] T. A. Nijhuis, E. Sacaliuc, A. M. Beale, A. M. J. van der Eerden, J. C. Schouten, B. M. Weckhuysen, *J. Catal.* **2008**, *258*, 256-264.
- [89] B. E. Koel, J. Kimm, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 3 (Herausgeber: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp), Wiley VCH, Weinheim, **1997**, 1593-1624.
- [90] B. S. Uphade, M. Okumura, S. Tsubota, M. Haruta, *Appl. Catal., A* **2000**, *190*, 43-50.
- [91] A. K. Sinha, S. Seelan, M. Okumura, T. Akita, S. Tsubota, M. Haruta, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 3956-3965.

- [92] J. Lu, X. Zhang, J. J. Bravo-Suárez, T. Fujitani, S. T. Oyama, *Catal. Today* **2009**, *147*, 186-195.
- [93] S. K. J.W. Lee, W.S. Kim, J. Kim, *Mater. Chem. Phys.* **2007**, *106*.
- [94] J. D. Jewson, C. A. Jones, R. M. Dessau, Arco Chemical Technology, *WO/2001/062380*, **2001**.
- [95] J. K. Edwards, B. E. Solsona, P. Landon, A. F. Carley, A. Herzing, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, *J. Catal.* **2005**, *236*, 69-79.
- [96] J. K. E. Benjamin E. Solsona, Philip Landon, Albert F. Carley, Andrew Herzing, Christopher j. Kiely, Graham J. Hutchings, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2689-2695.
- [97] A. Zwijnenburg, M. Saleh, M. Makkee, J. A. Moulijn, *Catal. Today* **2002**, *72*, 59-62.
- [98] R. J. Chimentão, F. Medina, J. L. G. Fierro, J. Llorca, J. E. Sueiras, Y. Cesteros, P. Salagre, *J. Mol. Catal., A* **2007**, *274*, 159–168.
- [99] P. V. Geenen, H. J. Boss, G. T. Pott, *J. Catal.* **1982**, *77*, 499-510.
- [100] A.-Q. Wang, J.-H. Liu, S. D. Lin, T.-S. Lin, C.-Y. Mou, *J. Catal.* **2005**, *233*, 186-197.
- [101] J.-H. Liu, A.-Q. Wang, Y.-S. Chi, H.-P. Lin, C.-Y. Mou, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 40-43.
- [102] J. Seeba, A.-J. Nagy, S. Völkening, G. Wiesmeier, Bayer AG, *EP 1281705*, **2003**.
- [103] M. Makkee, A. Zwijnenburg, J. Moulijn, Huntsman International LLC, *WO 03062196*, **2003**.
- [104] A. Wolf, F. Schüth, *Appl. Catal., A* **2002**, *226*, 1-13.
- [105] F. Moreau, G. C. Bond, A. O. Taylor, *J. Catal.* **2005**, *231*, 105-114.
- [106] M. Haruta, *Catal. Today* **1997**, *36*, 153-166.
- [107] F. Klasovsky, *TU Darmstadt*, **2009**.
- [108] R. R. Bacsá, J. Kiwi, *Appl. Catal. B* **1998**, *16*, 19-29.
- [109] A. Cop, D. Kovacevic, T. Dragić, N. Kallay, *Colloids Surf. A* **2003**, *230*, 159–165.
- [110] N. Yap, R. P. Andres, W. N. Delgass, *J. Catal.* **2004**, *226*, 156-170.
- [111] R. Zanella, C. Louis, *Catal. Today* **2005**, *107–108*, 768–777.
- [112] F. Moreau, G. C. Bond, *Appl. Catal., A* **2006**, *302*, 110-117.
- [113] B. S. Uphade, T. Akita, T. Nakamura, M. Haruta, *J. Catal.* **2002**, *209*, 331-340.
- [114] C. Qi, M. Okumura, T. Akita, M. Haruta, *Appl. Catal., A* **2004**, *263*, 19-26.
- [115] T. Akita, P. Lu, S. Ichikawa, K. Tanaka, M. Haruta, *Surf. Interface Anal.* **2001**, *31*, 73–78.
- [116] B. Schumacher, V. Plzak, K. Kinne, R. J. Behm, *Catal. Lett.* **2003**, *89*, 109.

- [117] A. K. Sinha, S. Seelan, T. Akita, S. Tsubota, M. Haruta, *Appl. Catal., A* **2003**, *240*, 243-252.
- [118] J. Lu, X. Zhang, J. J. Bravo-Suárez, T. Fujitani, S. T. Oyama, *Catal. Today*, **2008**.
- [119] *VDI-Wärmeatlas, Vol. 4. Auflage DC27*, **1984**.
- [120] M. Fehlings, *Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt*, **1997**.
- [121] L. Delannoy, N. El Hassan, A. Musi, N. N. Le To, J.-M. Krafft, C. Louis, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 22471-22478.
- [122] Y.-H. Yuan, X.-G. Zhou, W. Wu, Y.-R. Zhang, W.-K. Yuan, L. Luo, *Catal. Today* **2005**, *105*, 544-550.
- [123] R. Zanella, S. Giorgio, C. R. Henry, C. Louis, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 7634-7642.
- [124] W.-C. Li, M. Comotti, F. Schüth, *J. Catal.* **2006**, *237*, 190-196.
- [125] K. Mallick, M. J. Witcomb, M. S. Scurrrell, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *215*, 103-106.
- [126] M. Haruta, B. S. Uphade, S. Tsubota, A. Miyamoto, *Res. Chem. Intermed.* **1998**, *24*, 329-336.
- [127] C. Mennemann, *Diplomarbeit Technische Universität Darmstadt*, **2005**.
- [128] A. Drochner, M. Symalla, H. Vogel, *Bunsenmagazin* **2008**, *1*, 10-23.
- [129] A. Drochner, M. Fehlings, K. Krauß, H. Vogel, *Chem. Eng. Technol.* **2000**, *23*, 319-322.
- [130] M. Fehlings, A. Drochner, K. Krauß, H. Vogel, R. Süttinger, H. Hibst, B. AG, *DE 19910291*, **2000**.
- [131] J. Hohmeyer, *Dissertation, Technische Universität Darmstadt*, **2009**.
- [132] J.-C. Hohmeyer, *Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt*, **2004**.
- [133] P. J. Haines, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2002**, pp. 1-220.
- [134] S. Bennici, A. Auroux, in *Metal Oxide Catalysis* (Herausgeber: S. D. Jackson, J. S. J. Hargreaves), Wiley-VCH, Weinheim, **2009**, 391-441.
- [135] P. K. Gallagher, S. Z. D. Cheng, in *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, Elsevier, Amsterdam, **2002**.
- [136] M. Schütze, B. AG, *DE 965634*, **1957**.
- [137] M. Schütze, B. AG, *DE 869052*, **1953**.
- [138] T. A. Nijhuis, T. Visser, B. M. Weckhuysen, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 19309-19319.
- [139] L. Cumararatunge, W. N. Delgass, *J. Catal.* **2005**, *232*, 38-42.

- [140] J. Lu, X. Zhang, J. J. Bravo-Suárez, K. K. Bando, T. Fujitani, S. T. Oyama, *J. Catal.* **2007**, *250*, 350-359.
- [141] B. Taylor, J. Lauterbach, W. N. Delgass, *Catal. Today* **2007**, *123*, 50-58.
- [142] J. W. Lee, S. Kong, W. S. Kim, J. Kim, *Mater. Chem. Phys.* **2007**, *106*, 39-44.
- [143] S. Ivanova, V. Pitchon, Y. Zimmermann, C. Petit, *Appl. Catal., A* **2006**, *298*, 57-64.
- [144] F. Moreau, G. C. Bond, *Catal. Today* **2007**, *122*, 260-265.
- [145] S. Tsubota, D. A. H. Cunningham, Y. Bando, M. Haruta, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1995**, *91*, 227-335.
- [146] R. Zanella, L. Delannoy, C. Louis, *Appl. Catal., A* **2005**, *291*, 62-72.
- [147] A. K. Sinha, S. Seelan, T. Akita, S. Tsubota, M. Haruta, *Catal. Lett.* **2003**, *85*, 223-228.
- [148] A. T. Nijhuis, J. Chen, S. M. A. Kriescher, J. C. Schouten, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 10479-10485.
- [149] X. Xu, J. Li, Z. Hao, W. Zhao, C. Hu, *Mater. Res. Bull.* **2006**, *41*, 406-413.
- [150] F.-W. Chang, H.-Y. Yu, L. S. Roselin, H.-C. Yang, T.-C. Ou, *Appl. Catal., A* **2006**, *302*, 157-167.
- [151] M. M. Schubert, Hackenberg, A. C. van Veen, M. Muhler, V. Plzak, R. J. Behm, *J. Catal.* **2001**, *197*.
- [152] K. Qian, J. Fang, W. Huang, B. He, Z. Jiang, Y. Ma, S. Wei, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2010**, *320*, 97-105.
- [153] Q. Fu, H. Saltburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Science* **2003**, *301*, 935.
- [154] *NIST database for XP spectroscopy*, <http://srdata.nist.gov/XPS>.
- [155] M. Binnewies, *Chemische Gleichgewichte, Grundlagen, Berechnungen, Tabellen*, VCH, Weinheim, **1996**.
- [156] K. Qian, W. Huang, Z. Jiang, H. Sun, *J. Catal.* **2007**, *248*, 137-141.
- [157] M. Kosmulski, *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *275*, 214-224.
- [158] R. R. Bacsá, J. Kiwi, *Appl. Catal. B* **1998**, *16*, 19-29.
- [159] D. A. H. Cunningham, T. Kobayashi, N. Kamijo, M. Haruta, *Catal. Lett.* **1994**, *25*, 257-264.
- [160] K. Jalama, N. J. Coville, D. Hildebrandt, D. Glasser, L. L. Jewell, J. A. Anderson, S. Taylor, D. Enache, G. J. Hutchings, *Top. Catal.* **2007**, *44*, 129-136.

Christina Mennemann  
Heidenreichstraße 29  
64287 Darmstadt

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Darmstadt, den 30.11.2010

Dipl.-Ing. Christina Mennemann



Christina Mennemann  
Heidenreichstraße 29  
64287 Darmstadt

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Darmstadt, den 30.11.2010

Dipl.-Ing. Christina Mennemann

## Lebenslauf

Name Christina Mennemann  
Adresse Heidenreichstraße 29, 64287 Darmstadt  
Geburtsdatum/-ort 16.10.1976 / Münster

### Studium

07/2005 – 12/2008 Promotion im Arbeitskreis von Prof. Dr. Peter Claus, Technische Chemie II, Technische Universität Darmstadt  
04/2005 Diplomarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. Peter Claus, Technische Chemie II an der Technischen Universität Darmstadt zum Thema: *Aufbau eines 48-fach-Parallel-Reaktors für die Ausprüfung von Feststoffkatalysatoren und sein Einsatz in der Partialoxidation von Methan*  
10/1998 - 04/2005 Studium der Chemie (Diplom) an der Technischen Universität Darmstadt, Studienschwerpunkte: Hauptvertiefung in Technischer Chemie II, Nebenvertiefung in Makromolekularer Chemie  
10/1996 - 10/1998 Studium der Architektur an der Technischen Universität Darmstadt, Abschluss: Vordiplom

### Schulbildung

1987 - 1996 Integrierte Gesamtschule Obere Aar, Taunusstein  
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife  
1983 - 1987 Grundschule Taunusstein Wehen

Darmstadt, den 30.11.2010